

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)

PCT

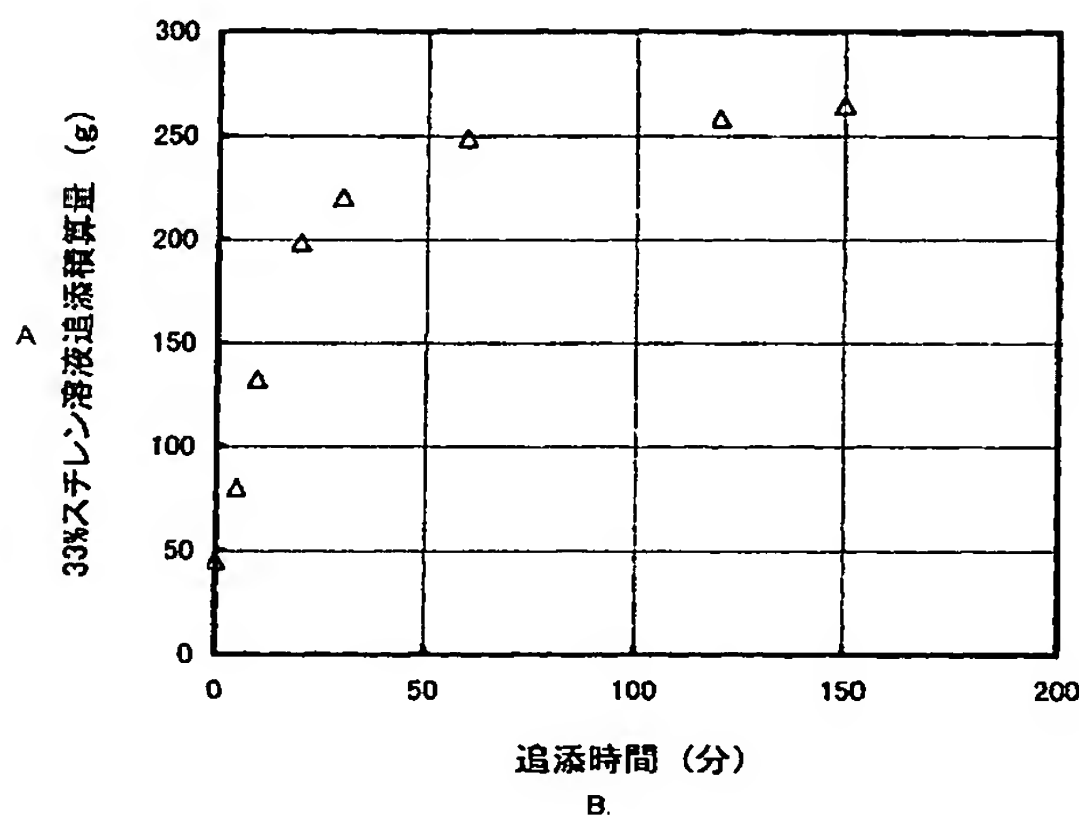
(10) 国際公開番号
WO 03/016365 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 32/06, 12/04 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08315
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 16 日 (16.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 淳一 (SHISHIDO, Junichi) [JP/JP]; 〒416-0948 静岡県 富士市 森島 551 番 グランデール 1 F 号室 Shizuoka (JP). 実近 健一 (SANECHIKA, Kenichi) [JP/JP]; 〒416-0907 静岡県 富士市 中島 371-1 メルヴェイユ 205 号室 Shizuoka (JP).
- (30) 優先権データ:
特願 2001-248226 2001 年 8 月 17 日 (17.08.2001) JP

[続葉有]

(54) Title: COPOLYMER OF CONJUGATED CYCLODIENE

(54) 発明の名称: 環状共役ジエン系共重合体



A...INTEGRATED AMOUNT OF 33% STYRENE
SOLUTION ADDED (G)
B...ADDITIONAL-ADDITION TIME (MIN)

(57) Abstract: A conjugated-cyclodiene copolymer of a random structure which comprises (A) repeating units derived from a conjugated cyclodiene monomer and (B) repeating units derived from a vinylaromatic monomer having hydrogen in the α -position; a product of hydrogenation/modification of the conjugated-cyclodiene copolymer; and a process for producing these through living anion polymerization.

(57) 要約:

(A) 環状共役ジエン系単量体に由来する繰り返し単位と、(B) α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する繰り返し単位を少なくとも含有し、ランダム構造である環状共役ジエン系共重合体、および該環状共役ジエン系共重合体の水素化体、変性体、並びにそれらのリビングアニオン重合による製造方法。



WO 03/016365 A1



(74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052
東京都港区赤坂1丁目3番5号赤坂アビタシオン
ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

2

環状共役ジエン系共重合体

技術分野

本発明は、環状共役ジエン系共重合体に関する。更に詳細には、本発明は、高分子主鎖が、環状共役ジエン系単量体単位(A)と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位(B)と、所望により、単量体単位Aと単量体単位Bを得るのに用いた単量体の少なくとも1つと共重合可能である他の単量体に由来する任意の単量体単位(C)よりなり、該単量体単位Aの全部は該単量体単位Bと、A/Bランダム構造をとる1個又は2個以上の高分子連鎖を形成しており、A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖は、数平均分子量が20000以上、50000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含んでおり、且つ、数平均分子量が50000を超える高分子連鎖を含まないことを特徴とする環状共役ジエン系共重合体に関する。本発明はまた、該環状共役ジエン系共重合体を水素化処理、水素化/変性処理、水素化/架橋処理などの処理に付すことによつて得られる水素化環状共役ジエン系共重合体や変性水素化環状共役ジエン系共重合体や架橋水素化環状共役ジエン系共重合体などに関する。本発明の環状共役ジエン系共重合体は、

優れた耐熱性、透明性、非吸湿性、耐薬品性および優れた成形加工性を有する。

従来技術

ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表される汎用ポリオレフィン系材料は、耐酸性、耐塩基性など耐薬品性に優れ、非吸湿性である。また汎用ポリオレフィン系材料は熱可塑性樹脂であり、リサイクル性に優れ、プラスチック構造材料として産業上利用価値が極めて高い。ところが、これら汎用ポリオレフィン系材料は、耐熱性と透明性の両立を求められる用途では利用できない。例えば一般的な結晶性を有するポリプロピレンの熔融温度は高々170℃であり、透明性も悪い。汎用ポリオレフィンの耐熱性を向上させるには、一般的には結晶化度を上げることが挙げられる。しかしながら結晶化度の高いものは、低いものに比較して更に透明性が悪く、耐熱性と透明性の両立を求められる用途には用いることが出来ないという問題があった。

ポリオレフィン系材料の改良として、多環ノルボルネン系単量体を用いた環状ポリオレフィン(日本国特公平2-9612号公報、日本国特開昭60-168708号公報、日本国特公平8-26124号公報)が提案されている。これら多環ノルボルネン系単量体を用いた環状ポリオレフィン材料は、高分子主鎖骨格中に嵩高い5員環構造を含むことで、1

60℃程度の軟化温度を有するアモルファス構造をとり、汎用ポリオレフィンを超える耐熱性、透明性を有する材料として産業上の利用価値が高い。しかしながら、これらの有する各種特性は、近年の透明材料に求められる耐熱性、剛性、硬度、耐衝撃性としては必ずしも十分なものでは無かった。

これら多環ノルボルネン系単量体を用いた環状ポリオレフィン系材料の改良としては、1, 3-シクロヘキサジエン系単量体をアニオン重合により重合した環状オレフィン系高分子（米国特許第5, 792, 824号、米国特許第5, 795, 945号、米国特許第4, 020, 251号、米国特許第4, 237, 246号）が挙げられる。これらは、その高分子主鎖骨格中にシクロヘキサン環連続構造を含むことで、220℃を越える軟化温度を有したアモルファス構造をとり、耐熱性と透明性の両立を可能とし、かつ高い剛性と硬度を有している。また製造方法であるアニオン重合のリビング性を利用して、シクロヘキサン環連続構造ブロック部とブタジエンやイソプレンなどからなるゴム成分ブロック部からなるブロック高分子構造を実現すること、耐熱性を損なうことなく耐衝撃性を大幅に向上させることも可能としている。

しかしながら、シクロヘキサン環連続構造を有するために、溶解可能な溶媒が高沸点を有するデカヒドロナフタレンに事実上限定され、高度な特性を要求される光学フィルムを製造するために必須とされる溶媒キャスト法において、脱溶媒が

極めて困難であり、その成形加工性に大きな問題を有していた。また、シクロヘキサン環連続構造を有するため溶融成形温度が非常に高く、工業的な溶融成形も極めて困難であった。

この問題を解決するため、シクロヘキサン環連続構造中に他の単量体を挿入する、いわゆるランダム化を図ることが検討され、例えばスチレン単量体由来の繰返し単位をシクロヘキサジエン単量体由来の繰返し単位連鎖中にランダム化した例が知られている（polymer Preprints 2001, 42(1), 436、Synthetic Metals 102(1999)1211-1212）。しかしながら、これらではランダム化は達成されているものの数平均分子量が低く、近年要求される光学フィルムに必須とされている高度な特性、特に耐衝撃性を満たしてはいなかった。

このように、従来、高度な耐熱性、透明性、非吸湿性、耐薬品性と優れた加工性とを兼ね備えた環状オレフィン系重合体は得られていなかった。

発明の概要

このような状況下、本発明者らは、従来技術の上記課題を解決するため環状オレフィン系重合体について鋭意研究を行った。その結果、意外にも、環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体とを炭化水素化合物溶液中で重合開始剤の存在下に反応させる工程を包含し、該重

合開始剤が、周期表の 1 族の金属元素を含む有機金属化合物と特定の構造を有するエーテル化合物を包含することを特徴とする方法によって、環状共役ジエン系共重合体が得られることを見出し、また、該環状共役ジエン系共重合体が数平均分子量の非常に高い環状共役ジエン系ランダム共重合体からなることを見出した。また、該環状共役ジエン系共重合体が高度な耐熱性、透明性、非吸湿性、耐薬品性と優れた加工性を有することを見出した。また、該環状共役ジエン系共重合体を水素化処理又は水素化／変性処理に付すことによって水素化環状共役ジエン系共重合体や変性水素化環状共役ジエン系共重合体が得られることを見出した。これらの知見に基づき、本発明を完成するに至った。

従って、本発明の 1 つの目的は、高度な耐熱性、透明性、非吸湿性、耐薬品性と優れた加工性を有する環状共役ジエン系共重合体を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、上記環状共役ジエン系共重合体を水素化処理、水素化／変性処理、水素化／架橋処理などの処理に付すことによって得られる水素化環状共役ジエン系共重合体や変性水素化環状共役ジエン系共重合体や架橋水素化環状共役ジエン系共重合体などを提供することにある。

本発明の更に他の 1 つの目的は、上記水素化環状共役ジエン系共重合体を成形して得られる成形体及び該成形体を包含するマイクロチップを提供することにある。

本発明の更に他の 1 つの目的は、上記環状共役ジエン系共重合体をリビングアニオン重合により製造するための方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 でのスチレンの 33 wt % シクロヘキサン溶液（以下「33 % St」と称する）追添積算値の時間推移を示すグラフ図である。

図 2 は、実施例 2 の 33 % St 追添積算値の時間推移を示すグラフ図である。

図 3 は、比較例 1 における全単量体転化率および $-\ln(1 - \text{全単量体転化率})$ の時間推移を示すグラフ図である（◇は全単量体転化率を示し、○は $-\ln(1 - \text{全単量体転化率})$ を示す）（ \ln は natural logarithm を表す）。

図 4 は、比較例 2 における全単量体転化率および $-\ln(1 - \text{全単量体転化率})$ の時間推移を示すグラフ図である（◇は全単量体転化率を示し、○は $-\ln(1 - \text{全単量体転化率})$ を示す）。

図 5 は、実施例 3 の 33 % St 追添積算値の時間推移を示すグラフ図である（○は設定量を示し、△は実測量を示す）。

図 6 は、実施例 2 で得られた環状共役ジエン系共重合体の

$^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

図 7 は、実施例 2 で得られた環状共役ジエン系共重合体の

$^{13}\text{C-NMR}$ チャート図である。

図 8 は、比較例 5 で得られたスチレンと 1,3-シクロヘ

キサジエンのブロック共重合体の $^1\text{H-NMR}$ チャート図で

ある（以下しばしば、1,3-シクロヘキサジエンを「CH

D」と称する）。

図 9 は、比較例 5 で得られたスチレンと CHD のブロック

共重合体の $^{13}\text{C-NMR}$ チャート図である。

図 10 は、比較例 6 で得られたポリスチレンの $^1\text{H-NM}$

Rチャート図である。

図 11 は、比較例 6 で得られたポリスチレンの $^{13}\text{C-N}$

MRチャート図である。

図 12 は、比較例 6 で得られたポリ CHD の $^1\text{H-NMR}$

チャート図である。

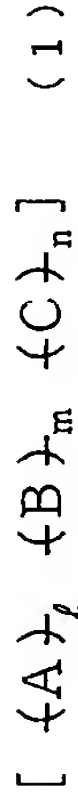
図 13 は、比較例 6 で得られたポリ CHD の $^{13}\text{C-NM}$

Rチャート図である。

発明の詳細な説明

本発明の 1 つの態様によれば、下記式 (1) で表される高

分子主鎖を有する環状共役ジエン系共重合体が提供される。



（上記式中、A、B、C は高分子主鎖を構成する単量体単位を表し、A、B、C はどの順序に配列されていてもよい。

l 、 m 、 n は、単量体単位 A、B、C の全重量に対する単

量体単位 A、B、C のそれぞれの wt % を表す。

各 A は、環状共役ジエン系単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

各 B は、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

各 C は、単量体単位 A と単量体単位 B を得るのに用いた単量体以外であり且つ単量体単位 A と単量体単位 B を得るのに用いた単量体の少なくとも 1 つと共重合可能である単量体に由来する単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

該環状共役ジエン系共重合体は側鎖を有する。

l 、 m 、 n は以下の関係を満足する。

$$l+m+n=100、$$

$$0.1 \leq l/m \leq 9、及び$$

$$0 \leq n \leq 90 \text{ である。}$$

但し、該単量体単位 A の全部は該単量体単位 B と、A/B ランダム構造をとる 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖を形成し

ており、

A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖は、数平均分子量が20000以上、50000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含んでおり、且つ、数平均分子量が50000を超える高分子連鎖を含まない。

本発明の他の1つの態様によれば、該環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化して得られる水素化環状共役ジエン系共重合体が提供される。

本発明の更に他の1つの態様によれば、該部分水素化環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合を部分的に又は完全に変性して得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体が提供される。

本発明の更に他の1つの態様によれば、該環状共役ジエン系共重合体を変性／水素化処理に付すことによって得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体であって、

該変性／水素化処理が下記の工程を包含することを特徴とする変性水素化環状共役ジエン系共重合体が提供される。

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合の部分的又は完全な変性、

及び

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖の少なくとも1

つの末端の変性

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性を行って、変性環状共役ジエン系共重合体を得、そして

該変性環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化して、変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得る。

本発明の更に他の1つの態様によれば、該水素化環状共役ジエン系共重合体を架橋して得られる架橋水素化環状共役ジエン系共重合体が提供される。

本発明の更に他の1つの態様によれば、該変性水素化環状共役ジエン系共重合体を架橋して得られる架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体が提供される。

本発明の更に他の1つの態様によれば、該水素化環状共役ジエン系共重合体を成形して得られる成形体が提供される。

本発明の更に他の1つの態様によれば、該成形体を包含するマイクロチップが提供される。

本発明の更に他の1つの態様によれば、該環状共役ジエン系共重合体を製造するための方法であって、環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体とを炭化水素化合物溶液中で重合開始剤の存在下に反応させる工程を包含し、

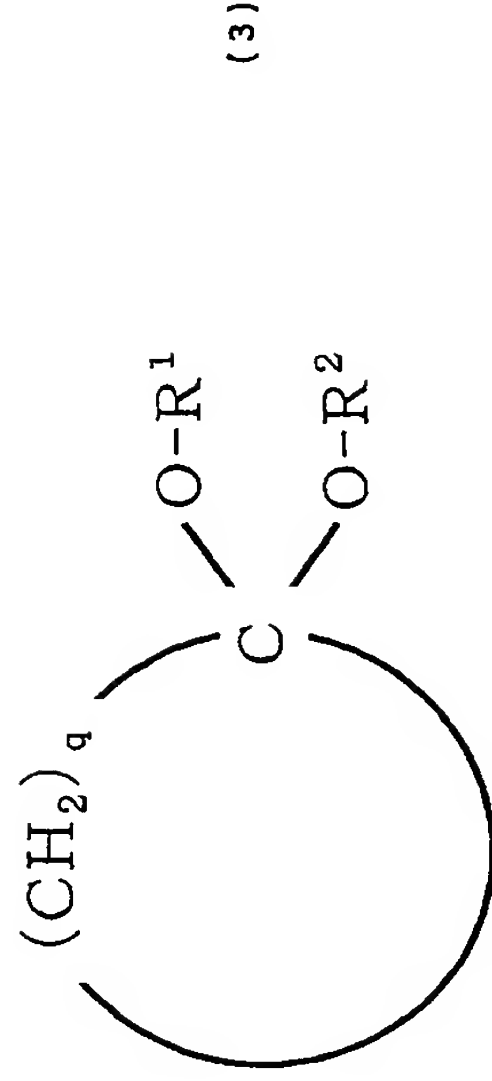
該重合開始剤が、

周期表の1族の金属元素を含む有機金属化合物と、

下記式(3)で表されるエーテル化合物

11

を包合するところを特徴とする方法が提供される。



上記式中、 q は 4 ～ 7 の整数であり、 $-O-R^1$ と $O-R^2$ は各々独立に成素数以上の上のアルコキシ基を表す。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. 下記式(1)で表される高分子主鎖を有する環状共役ジエン系重合体。

$$[\psi(A), \psi(B)] = \psi(C) \tag{1}$$

(上記式中、A、B、Cは高分子主鎖を構成する単量体単位を表し、A、B、Cはどの順序に配列されていてもよい。

ℓ 、 m 、 n は、単量体単位A、B、Cの全重量に対する単量体単位A、B、Cのそれぞれのwt%を表す。

12

各 A は、環状共役ジエン系単量体単位類よりなる群から独立立的に選択される単量体単位である。

各Bは、 α 位に水素を有するピニル芳香族系単量体に由来する単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

各 C は、単量体単位 A と単量体単位 B を得るのに用いた単量体以外であり且つ単量体単位 A と単量体単位 B を得るのに用いた単量体の少なくとも 1 つと共重合可能である単量体に由来する単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

該環境状共役エンジン系共重合体は側鎖を有する。

 l, m, n は以下の關係を満足する。

$$\ell + m + n = 100,$$

$$0: 1 \leq \ell/m \leq 9, \text{ 及 } v''$$

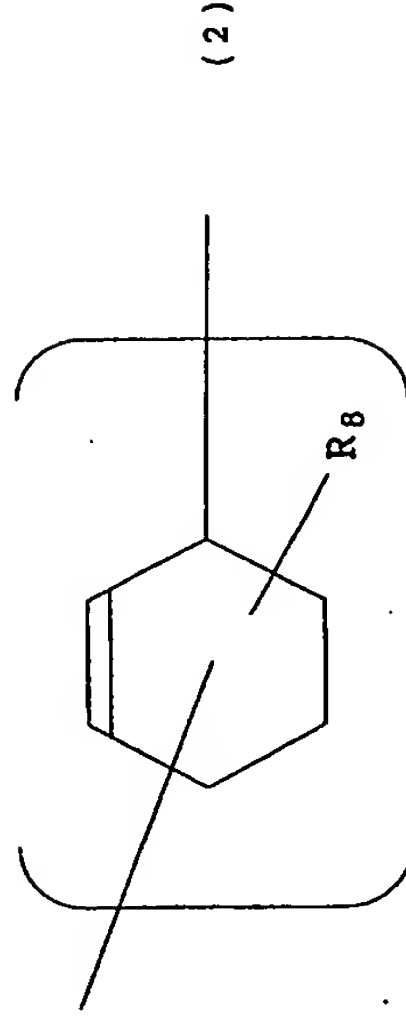
0 VII 0 II VI 0 9 0 である。

但し、該単量体単位 A の全部は該単量体単位 B と、 A/B ランダム構造をとる 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖を形成しており、

A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖は、数平均分子量が20000以上、50000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含んでおり、且つ、数平均分子量が50000を超え、高分子連鎖を含まない。

2. A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖が、数平均分子量が30000より大きく50000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含むことを特徴とする前項1に記載の環状共役ジエン系共重合体。

3. 該単量体単位Aが、下記式(2)によって独立的に表される単位類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の環状共役ジエン系単量体単位である前項1又は2に記載の環状共役ジエン系共重合体。



上記式中、各Rは各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20の不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数5～20のアリール基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数4～20のシクロジエニル基、又は5～10員環であって少なくとも1個の窒素、酸素又は硫黄をヘテロ原子として含む複素環基を表す。

4. 前項1～3のいずれかに記載の環状共役ジエン系共重合

体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化して得られる水素化環状共役ジエン系共重合体。

5. 部分的に水素化された、前項4に記載の水素化環状共役ジエン系共重合体。

6. 前項5に記載の部分水素化環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合を部分的に又は完全に変性して得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

7. 該変性が、酸化によるエポキシ変性及びヒドロシリル化によるシラン変性よりなる群から選ばれることを特徴とする前項6に記載の変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

8. 前項1～3のいずれかに記載の環状共役ジエン系共重合体を変性/水素化処理に付すことによって得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体であって、

該変性/水素化処理が下記の工程を包含することを特徴とする変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合の部分的又は完全な変性及び

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖の少なくとも1

つの末端の変性

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性を行って、変性環状共役ジエン系共重合体を得、そして

該変性環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の

少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化して、変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得る。

9. 環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合の該部分的又は完全な変性が、酸化によるエポキシ変性及びヒドロシリル化によるシラン変性よりなる群から選ばれる変性であり、

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖の少なくとも1

つの末端の該変性が、リビングアニオン重合で得られる環状共役ジエン系共重合体の重合活性末端へのシリル基導入反応によるシラン変性である

ことを特徴とする前項8に記載の変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

10. 前項4に記載の水素化環状共役ジエン系共重合体を架橋して得られる架橋水素化環状共役ジエン系共重合体。

11. 前項6又は7に記載の変性水素化環状共役ジエン系共

重合体を架橋して得られる架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

12. 前項8又は9に記載の変性水素化環状共役ジエン系共重合体を架橋して得られる架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

13. 前項4に記載の水素化環状共役ジエン系共重合体を成形して得られる成形体。

14. 前項13に記載の成形体を包含するマイクロチップ。

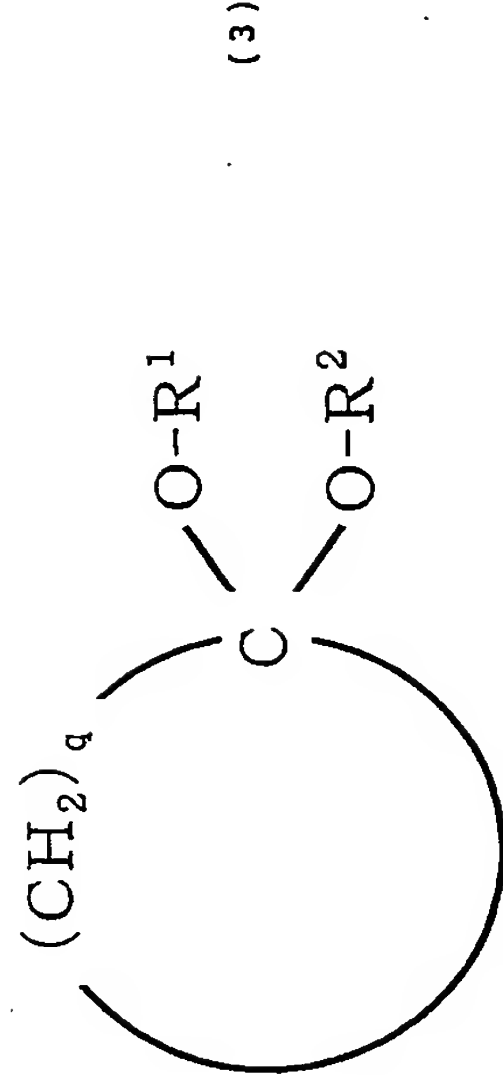
15. 前項1又は2に記載の環状共役ジエン系共重合体を製造するための方法であって、環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体とを炭化水素化合物溶液中で重合開始剤の存在下に反応させる工程を包含し、

該重合開始剤が、

周期表の1族の金属元素を含む有機金属化合物と、

下記式(3)で表されるエーテル化合物

を包含することを特徴とする方法。



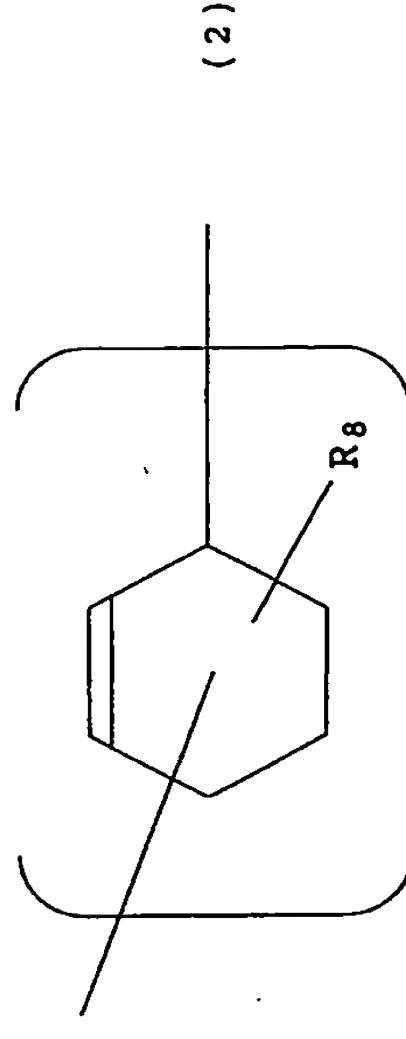
上記式中、 q は 4 ～ 7 の整数であり、 $-O-R^1$ と $-O-R^2$ は各々独立に炭素数 1 以上のアルコキシ基を表す。

本発明に関して具体的に説明する。

本発明においては、重合体の単量体単位の命名法としては、その単量体単位が由来する元の単量体の名称そのものに「単位」という用語を付すことによる命名法を用いる。例えば、「環状共役ジエン単量体単位」という用語は、環状共役ジエン単量体の重合によって得られる重合体中に形成される単量体単位であって、該環状共役ジエン単量体に対応する環状オレフィンの骨格の 2 つの炭素原子のところで重合体中に結合した分子構造を有する単量体単位を意味する。

本発明における環状共役ジエン系単量体とは、炭素 - 炭素結合により構成される 6 員環以上の環状共役ジエンである。好ましい環状共役ジエン系単量体は、炭素 - 炭素結合により

構成される 6 から 8 員環の環状共役ジエンである。特に好ましい環状共役ジエン系単量体は 6 員環の環状共役ジエンである。具体例としては 1, 3 - シクロヘキサジエン、1, 3 - シクロオクタジエンおよびこれらの誘導体等を挙げることが出来る。これら単量体は必要に応じて 1 種でも、2 種以上であっても構わない。特に好ましくは、1, 3 - シクロヘキサジエンや 1, 3 - シクロヘキサジエン誘導体であり、具体的には、該単量体単位 A が、下記式 (2) によって独立的に表される単位類よりなる群から選ばれらる少なくとも 1 種の環状共役ジエン系単量体単位であることが好ましい。



上記式中、各 R は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 の不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 5 ～ 20 のアリール基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、炭素数 4 ～ 20 のシクロジエニル基、又は 5 ～ 10 員環であって少なくとも 1 個の窒素、酸素又は硫黄をヘテロ原子として含む複素環基を表す。

上記式（２）のR基としての上記アルキル基の好ましい炭素数は2～10である。上記不飽和脂肪族炭化水素基の好ましい炭素数は2～10である。上記アリール基の好ましい炭素数は5～10である。上記シクロアルキル基の好ましい炭素数は5～10である。上記シクロジエニル基の好ましい炭素数は5～10である。上記複素環基は5～8員環のものが好ましい。

上記式（２）のR基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、シクロペンタジエニル基、インデニル基、ピリジル基、ピペリジル基などが挙げられる。

本発明におけるα位に水素を有するビニル芳香族系単量体とは、スチレン及び*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体並びにビニルナフタレン、ビニルピリジンなどを挙げることができる。

本発明においては、α位に水素を有するビニル芳香族系

単量体をα位に水素を有さないビニル芳香族系単量体で代替することはできない。α位に水素を有さないビニル芳香族系単量体と環状共役ジエン系単量体から得られるランダム共重合体は耐熱性に劣り、高温での使用が困難である。

本発明における任意の単量体単位Cを得るのに用いるその他共重可能な単量体とは、アニオン重合によって重合可能な従来公知な単量体である。例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの鎖状共役ジエン系単量体、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリニトリル、メタクリロニトリル、メチルビニルケトン、*α*-シアノアクリル酸メチルなどの極性ビニル系単量体やエチレンオキシド、プロピレンオキシド、環状ラクトン、環状ラクタム、環状シロキサン等の極性単量体、並びにエチレンなどのオレフィン系単量体などを例示することが出来、これら単量体は必要に応じ、1種でも2種以上であっても構わない。

また、環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位Aの、α位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位Bに対する重量比*l*/*m*は0.1以上、9以下である。*l*/*m*が0.1以上であれば、耐熱性が改善され光学材料として好適に用いられる。また9以下であると、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖において、環状共役ジエン系単量体

に由来する単量体単位 A 同士の結合した部分が適度な長さになることから、十分な溶媒溶解性を発現させることができる。

耐熱性と溶媒溶解性の兼合いから $0 \leq l/m \leq 6$ である

ことが好ましい。

本発明の環状共役ジエン系共重合体において、該共重合体に含まれる環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位 A の全部は、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位 B の少なくとも一部とランダム配列をしていることが必須である。

即ち、本発明の環状共役ジエン系共重合体においては、該単量体単位 A の全部と該単量体単位 B の少なくとも一部をもって、A/B ランダム構造をとる 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖を形成している。換言すれば、該単量体単位 A の全部が、該単量体単位 B の少なくとも一部と共働して形成する、A/B ランダム構造をとる 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖として存在する。

但し、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位 B うち単量体単位 A とランダム配列していないものがある場合、その単量体単位 B は、環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位 A と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位 B とがランダム配列をしている高分子連鎖（即ち A/B ランダム構造をとる 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖）とブロック結合していても良いし、

その他の共重合可能な単量体に由来する単量体単位 C とランダム配列をしていても良い。

即ち、本発明の環状共役ジエン系共重合体は、①環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位（A）が α 位に水素を有するビニル芳香族単量体に由来する単量体単位（B）とランダム配列した高分子連鎖（即ち A/B ランダム構造をとる高分子連鎖）からなるランダム共重合体であっても良いし、また、②環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位

（A）が α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位（B）とランダム配列した高分子連鎖と、その他共重合可能な単量体に由来する単量体単位（C）からなる高分子連鎖とがブロック結合をとる共重合体（即ち A/B ランダム共重合体ブロックと C の単独重合体ブロックを有するブロック共重合体）であっても良いし、③環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位（A）が α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位（B）とランダム配列した高分子連鎖と、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位（B）からなる高分子連鎖とがブロック結合をとる共重合体（即ち A/B ランダム共重合体ブロックと B の単独重合体ブロックを有するブロック共重合体）であっても良いし、④環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位（A）が α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位（B）とランダム配列した高分子

連鎖と、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位(B)からなる高分子連鎖とその他共重合可能な単量体に由来する単量体単位(C)からなる高分子連鎖とがブロック結合をとる共重合体(即ちA/Bランダム共重合体ブロックとBの単独重合体ブロックとCの単独重合体ブロックを有するブロック共重合体)であっても良いし、⑤環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位(A)が α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位(B)とランダム配列した高分子連鎖と、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位(B)がその他共重合可能な単量体に由来する単量体単位(C)とランダム配列した高分子連鎖とがブロック結合をとる共重合体(即ちA/Bランダム共重合体ブロックとB/Cランダム共重合体ブロックを有するブロック共重合体)であっても良い。また、⑥上記の構造①～⑤の2種類以上を組み合わせた構造を有する共重合体であってもよい。

A/Bランダム構造をとる高分子連鎖には、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖に起因するキヤスト成膜性や溶融成形性を損なわない範囲で少量の単量体単位Cが存在していてもよい。

本発明における環状共役ジエン系共重合体において、A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖は、数平均分子量が20000以上、50000以下である高

分子連鎖を少なくとも1個含んでおり、且つ、数平均分子量が50000を超える高分子連鎖を含まない。A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖が、数平均分子量が20000以上である高分子連鎖を少なくとも1個含むことにより、高分子材料としての強度、耐衝撃性が発現できる。また、数平均分子量が50000を超える高分子連鎖を含まないことにより、溶媒溶解時の溶液粘度が適切に調整可能である。

A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖が、数平均分子量が24000以上、50000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含むことが好ましい。A/Bランダム構造をとる該1個又は2個以上の高分子連鎖が、数平均分子量が30000より大きく50000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含むことがより好ましく、数平均分子量が30000より大きく20000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含むことが更に好ましく、数平均分子量が40000以上、20000以下である高分子連鎖を少なくとも1個含むことが特に好ましい。

本発明において、重合体の数平均分子量とは、オーシクロペンゼンを溶媒として用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量である。

上記のように、本発明の環状共役ジエン系共重合体におい

ては、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖に、単量体単位B及び/又は単量体単位Cからなる任意の高分子連鎖が結合していてもよい。この単量体単位B及び/又は単量体単位Cからなる任意の高分子連鎖を有する本発明の環状共役ジエンス系共重合体を製造する場合は、(1)まずA/Bランダム構造をとる高分子連鎖のブロックを製造してから、それに、単量体単位B及び/又は単量体単位Cからなる任意の高分子連鎖のブロックを重合により結合する方法と、(2)まず単量体単位B及び/又は単量体単位Cからなる任意の高分子連鎖のブロックを製造してから、それに、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖のブロックを重合により結合する方法がある。前者の製造方法を用いる場合、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖の数平均分子量の測定は、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖のブロックを製造した段階でその一部をサンプリングして測定を行う。一方、後者の製造方法を用いる場合、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖の数平均分子量の測定は以下のようにして行う。該任意の高分子連鎖のブロックを製造した段階でその一部をサンプリングして数平均分子量を測定し、これを「数平均分子量I」とする。そして、該任意の高分子連鎖のブロックに、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖のブロックを重合により結合してブロック共重合体を得、その一部をサンプリングして数平均分子量を測定し、これを「数平均分子量II」とする。「数平均分子量I」

から「数平均分子量I」を差し引くことにより、A/Bランダム構造をとる高分子連鎖の数平均分子量を得ることができる。

本発明において、単量体単位Aと単量体単位Bからなる高分子連鎖がA/Bランダム構造をとっていることの確認は、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて単量体単位Aと単量体単位Bの結合に起因するピークを測定し、そのピークを他の結合のピーク（例えば、ポリスチレンの構造に起因するピークやポリ1,3-シクロヘキサジエンの構造に起因するピーク）と比較することにより行うことができる。

本発明におけるA/Bランダム構造をとる高分子連鎖においては、通常、単量体単位Aの平均連鎖数は1～12の範囲であり、単量体単位Bの平均連鎖数は1～8の範囲である。

その他共重合可能な単量体に由来する単量体単位(C)として鎖状共役ジエンス系単量体に由来する単量体単位を選択し、また、環状共役ジエンス系共重合体が上記②の構造を有する場合、即ち、環状共役ジエンス系単量体に由来する単量体単位(A)が α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位(B)とランダム配列した高分子連鎖と、その他共重合可能な単量体に由来する単量体単位(C)からなる高分子連鎖とがブロック結合をとる共重合体である場合、耐熱性と溶媒溶解性を維持したまま、耐衝撃性を大きく向上させることができることから好ましい。高分子ブロック構造は

ジブロック構造、トリブロック構造など必要に応じて選択可能である。

このような構造を有している環状共役ジエン系共重合体の全体の数平均分子量は30000を越えて、100000以下である。

式(1)中におけるその他共重合可能な単量体に由来する単量体単位(C)のwt%であるnは、必要とされる製品の特性により望まれる値が異なり、0以上90以下で選択することが可能である。

耐熱性と表面硬度のバランスに重きを置いた製品に用いられる場合、式(1)中のnの値は0以上、10未満を選択することが好ましい。更に好ましくは0以上、1以下であり、成膜後の膜表面硬度が最も高く、実用上重要な耐傷付き特性が最も良い。

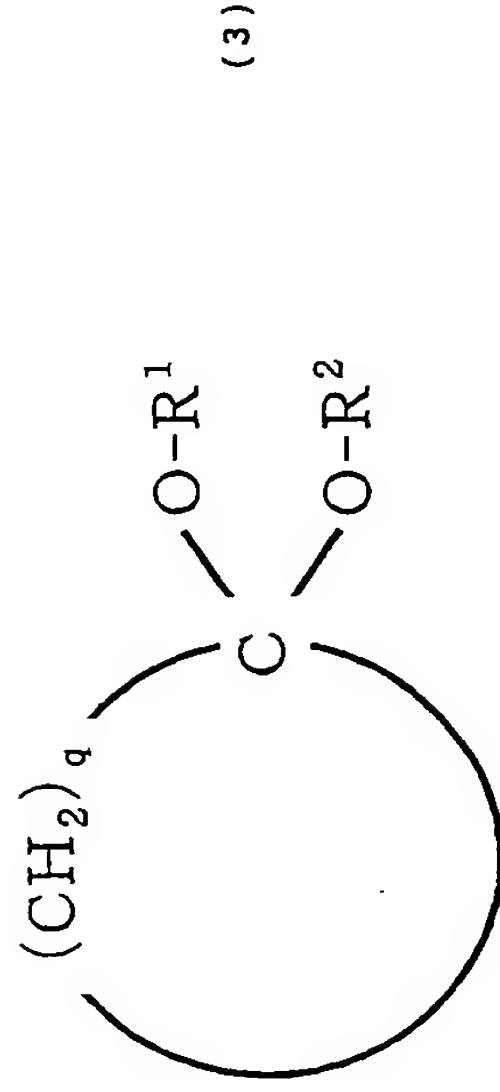
また表面硬度よりも、耐熱性と更に高度な耐衝撃性のバランスに重きを置いた製品に用いられる場合、式(1)中のnの値は10以上、90以下を選択することが好ましい。nが10以上、90以下の場合、環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位(A)と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位(B)とがランダム配列している高分子連鎖(即ちA/Bランダム構造をとる高分子連鎖)と、その他共重合可能な単量体に由来する単量体単位(C)からなる高分子連鎖との間の相溶性が減少し、相分離構造が

生じ易くなることから耐熱性と耐衝撃性のバランスをとることが容易になる。耐熱性と耐衝撃性のバランスの観点から、更に好ましいnの値は15以上80以下で、この領域内にあれば透明性と必要な耐熱性を維持したまま、最も良く耐衝撃性を発現させることが可能である。

本発明の該環状共役ジエン系共重合体は側鎖を有する。側鎖とは、例えば、単量体単位Bの有する芳香環や、任意の単量体単位Cを得るのに用いられる単量体の例である1,3-ブタジエンやイソプレンなどの鎖状共役ジエン系単量体が1,2-付加結合で重合した場合に生じるビニル基を指す。

以下に、本発明の環状共役ジエン系共重合体の製造方法を述べる。

本発明の環状共役ジエン系共重合体の製造方法は、炭化水素化合物溶媒中にて、周期表の1族の金属元素を含む有機金属化合物と下記式(3)で表される環状エーテル化合物を組み合わせた重合開始剤を用いて、環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体とを反応させる、アニオン重合法である(以下しばしば、該有機金属化合物を「有機1族金属化合物」と称する)。



上記式中、 q は 4 ～ 7 の整数であり、 $-O-R^1$ と $-O-R^2$

R^2 は各々独立に炭素数 1 以上、好ましくは 1 ～ 6 のアルコキシ基を表す。

本発明において重合溶媒に使用される炭化水素化合物としては、ブタン、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 i so-オクタン、 n -ノナン、 n -デカン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンのような炭素数 4 から 10 の飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、テトラリンのような炭素数 6 から 10 の芳香族炭化水素化合物が挙げられる。これらは工業的な生産性、次反応への影響などを考慮して任意に選択可能であり、必要に応じて 1 種、あるいは 2 種以上の混合物であっていても良い。特に好ましい溶媒としてはシクロヘキ

サン、メチルシクロヘキサン、デカリンのような飽和炭化水素化合物である。

本発明の環状共役ジエン系共重合体の重合方法において、重合開始剤の一部として用いる有機 1 族金属化合物の 1 族金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムを挙げることが出来、なかでもリチウム、ナトリウムが好ましい。これら有機 1 族金属化合物は 1 種でも必要に応じて 2 種類以上であっても構わない。

重合開始剤の一部として用いられる有機 1 族金属化合物を、好ましい有機金属化合物である有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物の場合を例に挙げて以下に説明する。

有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物とは、それぞれ炭素原子を少なくとも 1 個以上含有する有機残基に結合する 1 個または 2 個以上のリチウム原子、ナトリウム原子を含有する従来公知の化合物である。

有機リチウム化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、 n -プロピルリチウム、 i so-プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、アリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、1, 3-ビス[1-リチオ-1, 3, 3-トリメチル-ブチル]ベンゼン、シクロペンタジエニルリチウム、インデニルリチウム、ブタジエ

ニルジリチウム、イソブレンニルジリチウム等またはポリブタジエニルリチウム、ポリイソブレンニルリチウム、ポリスチリルリチウム等高分子鎖の一部にリチウム原子を含有するオリゴマーもしくは高分子化合物が挙げられる。

有機ナトリウム化合物としては、ナフタレンナトリウム、 α -メチルスチレンナトリウムリビング4量体、 n -アミルナトリウムまたはポリブタジエニルナトリウム、ポリイソブレンナトリウム、ポリスチリルナトリウム等高分子鎖の一部にナトリウム原子を含有するオリゴマーもしくは高分子化合物が挙げられる。上記の α -メチルスチレンナトリウムリビング4量体とは、テトラヒドロフラン中で α -メチルスチレン（濃度0.4～0.5M）と過剰量の金属ナトリウムとを室温下（25℃）で2～6時間接触させることにより得られる4量体ジアニオンである。

好ましい有機リチウム化合物としては、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、シクロヘキシルリチウム、1,3-ビス[1-リチオ-1,3,3-トリメチル-ブチル]ベンゼンを、また好ましい有機ナトリウム金属化合物としてはナフタレンナトリウム、 α -メチルスチレンナトリウムリビング4量体を挙げることが出来る。但し、1,3-ビス[1-リチオ-1,3,3-トリメチル-ブチル]ベンゼンを使用する場合には重合溶液中で会合構造をとるために単座配位可能なアミン類を添加して

使用することが好ましい。該アミン類の使用は、重合開始剤である有機1族金属化合物の会合を解き、単量体との開始反応を、極めて素早く終了させることを可能とし、分子量分布を狭めることができる。具体的なアミン類としてトリエチルアミンを挙げることが出来る。使用量は1族金属元素に対しモル比で0.01以上、1.20以下で使用することが好ましい。

本発明において重合開始剤の一部として用いられる有機1族金属化合物の使用量は、目的とする分子量、高分子構造によって異なるが、一般的には全単量体1kgに対して金属原子として $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ から $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ の範囲であり、好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ から $6.7 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の範囲で実施することが出来る。

本発明の重合反応において、重合開始剤の一部として有機1族金属化合物と組み合わせて用いられるエーテル化合物としては、式(3)に示される、 q が4から7、即ち炭素数5から8の環状飽和炭化水素化合物の同一炭素に結合する2つの水素を、炭素数1以上、好ましくは1～6のアルコキシ基（ $-O-R^1$ 、 $-O-R^2$ 、但し、 R^1 と R^2 は同じでも異なっているも良い。）に置換した構造のエーテル化合物が用いられる。本発明者らは、該環状エーテル化合物を用いれば、環状共役ジエン系単量体同士の重合速度と、環状共役ジエン系単量体と α 位が水素で置換されたビニル芳香族系単量体と

の重合速度が近くなることから、ランダム共重合体を達成することが可能となったものと推測している。

本発明において式(3)で表される環状エーテル化合物の構造中のqが4以上、7以下、好ましくは5以上、6以下であれば、溶媒への溶解性が十分であり好ましい。また式

(3) 中の該アルコキシ基の炭素数が1以上、6以下であれば、停止反応などの副反応を生じることなく重合が可能であり好ましい。更に好ましい炭素数としては1以上、3以下である。具体例を挙げれば、1, 1-ジメトキシシクロヘキサエン、1, 1-ジエトキシシクロヘキサエン、1, 1-ジプロポキシシクロヘキサエン等である。

本発明において、式(3)で表される環状エーテル化合物の使用量は、式(3)で表される環状エーテル化合物の重量をX、全単量体の合計重量をY、溶媒などのその他の成分の合計重量をZとすると $X / (X + Y + Z)$ で表される値が0.025以上、0.25以下であることが好ましい。 $X / (X + Y + Z)$ が0.025以上であれば十分な速さで目的とする高分子量ランダム共重合体を得ることができ、0.25以下であれば重合中の活性末端の失活が少なく重合体の数平均分子量の制御が容易であることから好ましい。より好ましい $X / (X + Y + Z)$ の範囲としては0.050以上、0.20以下、特に好ましくは0.075以上、0.15以下である。

本発明の重合反応における反応温度は、必要に応じて設定されるが、重合中の活性末端の失活が生じ難く、容易に高分子量が得られることから、 -30°C 以上、 100°C 以下であることが好ましい。更に、重合速度の点からより容易に高分子量が得られる 15°C 以上、 80°C 以下で実施することがより好ましい。

重合反応における単量体濃度は、全ての単量体の合計重量を Y 、その他の成分の合計重量を Z とした場合、 $Y/(Y+Z)$ で表され、その値が 0.01 以上、 0.50 以下であることが好ましい。重合速度の点からは 0.01 以上が好ましく、 0.50 以下であれば、反応溶液の均一性を保つ攪拌が可能であり好ましい。更に好ましくは 0.10 以上、 0.35 以下、特に好ましくは 0.15 以上、 0.30 以下である。

重合反応に要する時間は、目的あるいは重合条件によって異なったものになるため、特に限定することは出来ないが、通常は48時間以内であり、特に好適には30分から8時間の範囲で実施される。

重合反応はいずれも純度 99.9999%、酸素 0.2 ppm 未満、二酸化炭素 1.0 ppm 未満の高純度窒素、高純度アルゴン等の不活性ガス下で実施する。重合中は系内に重合開始剤やアニオン活性末端を不活性化させるような不純物（例えば水、酸素、炭酸ガス等）が数 ppm 混入しても重合速度が大きく低下するので好ましくない。従って不純物の混

入には特に留意する必要がある、重合系は大気圧よりも常に高いことが望ましく、また上記重合温度範囲で原料の単量体及び炭化水素化合物溶液を液相に維持するのに十分な圧力範囲で実施する。

必要な重合度に達した時点でアニオン活性末端を停止させるため重合停止剤を用いて、重合を停止させる。本発明における重合停止剤としては、アニオン活性末端を失活させる公知の重合停止剤を採用することが出来る。好適なものとして、水、炭素数が1から20であるアルコール、ケトン、フェノール、カルボン酸、ハロゲン化炭化水素、あるいは二酸化炭素、水素、ハロゲンガス等を例示することが出来る。また重合停止前のリビング高分子を反応停止専用の反応器へ移送し、その後に重合停止剤を用い、停止させることも可能である。

重合反応の形式は一括し込み式、追添式、一部一括し込み追添併用式、あるいは連続式などを利用することが可能である。即ち本発明の環状共役ジエン系共重合体の重合方法においては、重合溶媒、重合開始剤、アミン類、単量体を適宜必要に応じて、その一部および全量をあらかじめ反応器に添加することが可能であり、またその後の各成分の添加順序、添加時期、添加速度も適宜必要に応じて選択することが可能である。

ランダム性の特に高いA/Bランダム構造を達成して溶媒溶解性を特に高めるためには、 α 位に水素を有するビニル芳

香族系単量体の追添を行い、重合中、反応系内に未反応で存在する環状共役ジエン系単量体量と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体量との比を適切に制御することが好ましい。即ち反応系中に未反応で存在する全単量体のうち、環状共役ジエン系単量体量の比率をL（重量％）、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体量をM（重量％）とした場合、環状共役ジエン系単量体量の転化率が1％から99％の範囲において、 M/L が0.001以上、1以下であることが好ましい。より好ましくは M/L が0.01以上、0.5以下で実施することがより好ましい。

本発明の環状共役ジエン系共重合体の合成に関し、環状共役ジエン系単量体に由来する単量体単位(A)が α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位(B)とランダム配列した高分子連鎖（即ちA/Bランダム構造をとる高分子連鎖）と、その他共重合可能な単量体由来する単量体単位(C)からなる高分子連鎖とがブロック結合をとる共重合体である場合、その他共重合可能な単量体由来する単量体単位(C)として、特に1,3-ブタジエン、イソプレンのような鎖状共役ジエン系単量体由来する単量体単位を選択することが望ましい。

鎖状共役ジエン系単量体の重合に関しては、所望により、環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体のランダム重合に影響を与えない適切な極性物

37

質を使用することにより、有機Li化合物の会合を解き、重合開始を円滑に行い、分子量分布を狭くすることが可能である。適切な極性物質の例としては、トリエチルアミンが挙げられる。極性物質の使用量はLiのモル数に対して1.2倍量までの範囲である。特に鎖状共役ジエン系単量体として1,3-ブタジエンを使用し、更に水素化をおこなう場合は、適切な極性物質を使用して、1,3-ブタジエン部の1,2結合モル量を1,2結合モル量と1,4結合モル量の和で除した値を35%以上、85%未満にすることが必要である。この範囲であれば、水素化後のブタジエン部は結晶性を有するエチレン構造とならず、また水素化ブタジエン部のガラス転移温度は必要な耐衝撃性を発現するために十分な低温を維持でき、耐衝撃性付与の観点から好ましい。

また、高分子ブロック構造はトリブロック構造以上が好ましい。特に高分子鎖の真中が鎖状共役ジエン系単量体由来の構造、即ち、高ガラス転移温度部/低ガラス転移温度部/高ガラス転移温度部のトリブロック構造が耐熱性と耐衝撃性の観点から好ましい。

該トリブロック構造の高分子を得るためには、重合開始剤の一部である有機1属金属化合物として1,3-ビス[1-リチオ-1,3,3-トリメチル-ブチル]ベンゼンなどの2官能性有機Li化合物を使用することが好ましい。2官能性有機Li化合物を使用し、鎖状共役ジエン系単量体をリビ

38

ン重合し、次いで環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体とがランダム配列した高分子連鎖を合成することで、目的のトリブロック構造を容易に合成することが可能である。具体的には、例えば、溶媒に、式

(3)のエーテル化合物と、重合開始剤として1,3-ビス[1-リチオ-1,3,3-トリメチル-ブチル]ベンゼンと、鎖状共役ジエン系単量体を添加し、鎖状共役ジエン系単量体をリビング重合させて鎖状共役ジエン系単量体単位からなる重合体ブロック製造した後、触媒(上記重合開始剤)を失活せずにそのまま同じ系で環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体のランダム共重合を行うことにより、鎖状共役ジエン系単量体単位からなる該重合体ブロックの両末端にA/Bランダム構造高分子連鎖のブロックが結合した所望のトリブロック構造を容易に合成することができ(この製造方法の例は後述の実施例3に記載されている)。

また、その他共重合可能な単量体に由来する単量体単位(C)として、特に1,3-ブタジエン、イソプレンのような鎖状共役ジエン系単量体を選択する場合、その重合温度は-20℃から80℃までの範囲で、適宜選択可能である。

-20℃以上であれば、必要十分は重合速度を得ることが可能である。また80℃以下であればブロック構造を達成するために必要な末端アニオンのリビング性が十分に発現する。

より好ましい重合温度としては0℃から60℃である。

本発明の環状共役ジエン系共重合体を反応溶液から分離回収する方法としては、重合体を反応溶液から回収する際に通常使用される方法を採用することが出来る。例えば反応溶液と水蒸気を直接接触させることで重合溶媒を蒸発除去させる水蒸気凝固法、重合溶媒と混合可能な重合体の貧溶媒に添加して重合体を沈澱させる方法、反応溶液を薄膜状にした上で加熱し、溶媒を留去させる方法、ベント付き押出機で溶媒を留去しながらペレット化まで行う方法などを例示することが出来る。環状共役ジエン系共重合体、および用いた溶媒の性質に応じて最適な方法を採用することが可能である。

更に重合開始剤に由来する金属、アミン類、水素化触媒金属などを極めて低減させた高純度の環状共役ジエン系共重合体を得ることが必要な場合は、該環状共役ジエン系共重合体溶液中の金属イオンを適当なキレート化剤で水可溶化した上で高純度イオン交換水との交流接触にて抽出除去する方法、イオン交換樹脂カラムによるイオン性不純物除去方法、二酸化炭素超臨界法を使用した金属イオンおよび低分子アミン除去方法を必要に応じて実施することが可能である。

また、本発明の環状共役ジエン系共重合体を分離回収した後、該共重合体の熱的安定性、紫外線などに対する安定性および難燃性を向上させるため、公知の安定剤および酸化防止剤、具体的にはフェノール系、有機ホスファート系、有機ホ

スファイト系、アミン系、イオウ系、珪素含有系、ハロゲン系等の種々の安定剤、酸化防止剤、難燃剤を加工前に配合することが可能である。これら安定剤、酸化防止剤、難燃剤の一般的添加量としては、共重合体100重量部に対し、0.001から5重量部の範囲が選択される。

本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体は、上記環状共役ジエン系共重合体を適当な水素化触媒を使用して高分子主鎖および側鎖の少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化することとで得られる共重合体である。水素化の程度は下記式(4)の水素化率で示される。

水素化率 = $1 - \frac{\text{（水素化後の不飽和結合のモル数）}}{\text{（水素化前の不飽和結合のモル数）}} \quad \dots \dots (4)$

なお、後述の実施例に記載するように、水素化率の測定は紫外吸光度分析とNMR解析を用いて行う。

環状共役ジエン系単量体に由来する不飽和結合の水素化率は66%以上が好ましい。66%以上であれば高温加熱時や屋外での紫外線暴露による分子切断が抑制される。より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する不飽和結合の水素化率は、要求される特性により異なり、耐環境性に重きをおいた場合、水素化率は66%以上が好ましく、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。水素化率は66%以上であれば分子切断が抑制される。

また高屈折率、低アッベ数を有する光学材料としての性質に重きをおいた場合には、水素化率は60%以下が好ましい。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは15%以下である。

単量体単位Cを得るためのその他共重合可能な単量体として鎖状共役ジエン系単量体を選択した場合、その水素化率は66%以上が好ましい。66%以上であれば高温加熱時や屋外での紫外線暴露による分子切断が抑制される。より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

水素化反応は、未水素化重合体を必要十分に溶解し、かつ自身が水素化されない溶媒での希釈系で実施される。水素化に用いる溶媒としては、水素化触媒に不活性であり、環状共役ジエン系共重合体が可溶であるものが好ましい。

水素化に用いる溶媒の好ましい例としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、iso-オクタン、n-ノナン、n-デカンのような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンのような脂環族炭化水素を挙げることができる。また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンのような芳香族炭化水素、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテ

ル、テトラヒドロフランのようなエーテル類も挙げることができる。これらの溶媒は、単独で又は組み合わせて用いることができる。

水素化を行う際の未水素化重合体の溶液中の未水素化重合体のwt%は、通常5wt%以上40wt%以下である。5wt%以上であれば、触媒と接触する確率が高くなり十分な水素化反応の速度が得られる。また40wt%以下であれば、十分に粘度が低く、水素化時に発生する発熱を十分に除熱することが可能である。水素化の温度は20℃から180℃で適宜選択可能である。この範囲内であれば十分な水素化速度が得られ、かつ水素化触媒の劣化も問題にならず、また高分子鎖中の芳香環と非共役不飽和二重結合の完全水素化、あるいは、非共役不飽和二重結合のみの選択水素化を実施することが可能である。また水素化圧は水素化触媒の種類によって異なるが通常0.5MPaから10MPaで適宜選択可能である。

本発明に用いられる水素化触媒は、要求される水素化高分子構造が得られる触媒であれば種類、量は制限されない。水素化触媒としては周期表の4族、6族、7族、8族、9族、10族の金属、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金から選択される少なくとも1種の金属を含有する均一系水素化触媒あるいは不均一

系水素化触媒を使用することが可能である。

均一系水素化触媒とは反応系に可溶性上記金属の有機金属化合物および金属錯体である。金属錯体の配位子としては水素、ハロゲン、窒素化合物、カルボン酸など適当な元素、有機化合物を任意に選択することが可能である。配位子の具体例としては、水素、フッ素、塩素、臭素、一酸化窒素、一酸化炭素あるいは、ヒドロキシル、エーテル、アミン、チオール、ホスフィン、カルボニル、オレフィン、各種ジエン等の化合物を例示することが出来る。また必要に応じてアルキルリチウム、アルキルマグネシウム、アルキルアルミニウム等の1族、2族、13族の有機金属化合物を還元剤として併用することが可能である。

均一系水素化触媒の具体例としてはナフテン酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、ニッケルアセチルアセタート、塩化ニッケル、ニッケルカルボニル、ニッケクロセン、ナフテン酸コバルト、オクタン酸コバルト、コバルトアセチルアセタート、塩化コバルト、コバルトカルボニル、チタン錯体としてジシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド、ルテニウム錯体としてクロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等を挙げることができる。

本発明における均一系水素化触媒の使用量は、水素化条件

によって適宜選択されるが、重合体に対し金属濃度として1wtppm以上、2000wtppm以下の範囲が好ましく、より好ましくは10wtppm以上、500wtppm以下の範囲である。触媒使用量が1wtppm以上2000wtppm以下であると、十分な反応速度を得ることができ、製品の着色が問題となることもなく、また触媒金属の分離回収に多大な労力をかける必要もないことから好ましい。

反応温度としては使用する触媒により異なるが60℃以上180℃以下の範囲が好ましく、より好ましくは80℃以上160℃以下で実施する。温度が60℃以上であれば十分な反応速度を得ることができ、また180℃以下であれば、触媒の劣化が問題になることもない。

不均一系水素化触媒とは、上記金属あるいは上記金属の酸化物をアルミナ、シリカ、活性炭、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、チタニアなどに担持させたもの、あるいは上記金属粉末もしくは金属酸化物粉末そのものであり、反応系に不溶であることを特徴とする。反応の手法としては重合体溶液と不均一系水素化触媒粉末を分散体として水素化させることも、不均一系水素化触媒を反応塔に詰め、重合体溶液を流通させながら連続的に水素化させることも可能である。

担体に担持させて使用する金属としては、上記金属のなかでも、いわゆる貴金属といわれるものが挙げられる。具体的な種類としては、レニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジ

ウム、白金などが挙げられるが、分子切断などの副反応が少ないことからパラジウムが好ましい。担体の種類としては水素化活性の面からはカーボン、シリカ、アルミナが好ましいが、反応後の触媒回収とリサイクル性、製品の色目等を総合的に考慮した場合アルミナが特に好ましい。貴金属以外の不均一系触媒としては、ラネーニッケル触媒が挙げられる。

不均一水素化触媒に使用される貴金属を担体に担持させた触媒の具体例としては、2 wt % 白金アルミナ粉末（担体：アルミナ粉末、比表面積 $80 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）（日本国エヌ・イー・ケムキャット（株）製）、5 wt % パラジウムアルミナ粉末（担体：アルミナ粉末、比表面積 $80 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）（日本国エヌ・イー・ケムキャット（株）製）、5 wt % パラジウムシリカ・アルミナ粉末（担体：シリカ・アルミナ粉末、比表面積 $40 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ）（日本国エヌ・イー・ケムキャット（株）製）、5 wt % ルテニウムアルミナ粉末（担体：アルミナ粉末、比表面積 $80 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）（日本国エヌ・イー・ケムキャット（株）製）、5 wt % レニウムアルミナ粉末（担体：アルミナ粉末、比表面積 $80 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）（日本国エヌ・イー・ケムキャット（株）製）を挙げる

ことが出来る。また、貴金属以外の不均一水素化触媒の具体

例としてはスポンジニッケル触媒（日本国日興リカ（株）製 商品名：R-100、R-200）など、いわゆるラネーニッケル触媒を挙げることが出来る。これらは水酸化ナトリウム水溶液でニッケルアルミニウム合金中のアルミニウム成分を溶解除去する工程、即ち一般的に展開と呼ばれる工程後、水分散状態からメタノール分散状態、次いでテトラヒドロフラン分散状態、最終的に水素化溶媒分散状態へと溶媒を置換後、反応系に添加する。

不均一系水素化触媒の使用量は、反応系中に存在する重合体に対する金属濃度として 0.1 wt % 以上、100 wt % 以下の範囲であり、好ましくは 0.5 wt % 以上、30 wt % 以下の範囲であり、更に好ましくは 1.0 wt % 以上、150 wt % 以下の範囲である。反応温度は 20°C 以上、 240°C 以下の範囲であり、好ましくは 90°C 以上、 180°C 以下で実施する。温度は反応途中で必要に応じて変えることが可能であり、高分子主鎖および側鎖中の非共役二重結合を 20°C 以上、 140°C 未満で水素化し、その必要に応じて 140°C 以上、 240°C 以下の範囲で側鎖の芳香環を水素化することが可能である。反応温度が 20°C 以上であることが反応速度の点から好ましい。また 240°C 以下であれば触媒の劣化も起こらず、回収後の再使用時に活性が著しく低下することなく好ましい。反応時間は、反応系の濃度、触媒量、反応温度などの反応条件と、製品として目標とする水

素化率の値で変化するが、1時間以上、24時間以内に終了させることが可能である。不均一系水素化触媒は均一触媒に比較して製品の色目が良く、反応系中にハロゲン、硫黄、リンなどを含む被毒物質を含まない場合は、分離回収後の再使用が容易であることから、工業的には均一系水素化触媒よりも望ましい。

本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体は熱架橋剤、及びUV、電子線による架橋が可能である。具体的な熱架橋剤としては、ターシャリーブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエイト、ターシャリーブチル ハイドロパーオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、 α , α' ビス(ターシャリーブチルパーオキシ) ジイソプロピル ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ) ヘキシン-3などの有機過酸化物が使用可能である。

また、前述の有機過酸化物共存下、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸化合物、アリルグリシジルエーテル等の不飽和結合を含有する不飽和エポキシ化合物、トリアリルソシアヌレート、トリアリルシアヌレート等のアリル化合物、あるいは、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の不飽和結合を有する有機ケイ素化合物をラジカル

付加させた後、熱架橋させることも可能である。

本発明の環状共役ジエン系共重合体の用途に応じて、種々の所望の特性を付与するために、後述する方法で適当な変性反応を行うことができる。即ち、環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合の部分的又は完全な変性、及び環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖の少なくとも1つの末端の変性よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性を行って、変性環状共役ジエン系共重合体を得ることが出来る。更に、上記の水素化と同様の方法で、該変性環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化して、変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得ることが出来る(以下この変性水素化環状共役ジエン系共重合体を「変性/水素化処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」と称する)。

この「変性/水素化処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」においては、変性で付加される元素の重量は、「変性/水素化処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」の重量に対して、一般には0.001~100wt%未満の範囲、好ましくは0.005~80wt%の範囲、更に好ましくは0.01~50wt%の範囲、特に好ましくは0.05~40wt%の範囲、最も好ましくは0.1~20wt%の範囲である。

この「変性／水素化処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」の水素化率は、上記水素化環状共役ジエン系共重合体について上記した式(4)で表される。また、水素化率の測定は、上記水素化環状共役ジエン系共重合体の場合と同じ方法で測定できる。

「変性／水素化処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」については、環状共役ジエン系単体に由来する不飽和結合の水素化率は66%以上が好ましい。66%以上であれば高温加熱時や屋外での紫外線暴露による分子切断が抑制される。より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

また、「変性／水素化処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」については、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単体に由来する不飽和結合の水素化率は、要求される特性により異なり、耐環境性に重きをおいた場合、水素化率は66%以上が好ましく、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。水素化率は66%以上であれば分子切断が抑制される。また高屈折率、低アッペ数を有する光学材料としての性質に重きをおいた場合には、水素化率は60%以下が好ましい。更に好ましくは30%以下であり、特に好ましくは15%以下である。

また、任意の単体単位Cを得るために用いるその他共重合可能な単体として鎖状共役ジエン系単体を選択した場合

合、その水素化率は66%以上が好ましい。66%以上であれば高温加熱時や屋外での紫外線暴露による分子切断が抑制される。より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

また、本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体は、後述する方法で適当な変性反応を行うことにより、該共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合を部分的に又は完全に変性して、変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得ることが出来る(以下この変性水素化環状共役ジエン系共重合体を「水素化／変性処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」と称する)。

この「水素化／変性処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」においては、変性で付加される元素の重量は、「水素化／変性処理で得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体」の重量に対して、一般には0.001~100wt%未満の範囲、好ましくは0.005~80wt%の範囲、更に好ましくは0.01~50wt%の範囲、特に好ましくは0.05~40wt%の範囲、最も好ましくは0.1~20wt%の範囲である。

上述のように、本発明においては、環状共役ジエン系共重合体から変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得るためには、水素化と変性をいずれかの順序で行なう。なお、この場合、変性反応の種類によっては、水素化との順序に制限があ

る。具体的には、酸化によるエポキシ変性（後述する）により、エポキシ基を共重合体中に導入することを意図した場合は、酸化によるエポキシ変性は水素化の後に行う必要がある。（酸化によるエポキシ変性の後に水素化を行うと、エポキシ環が水素化されて水酸基になる。）また、リビングアニオン重合で得られる環状共役ジエン系共重合体の重合活性末端（リビング末端）へのシリル基導入反応によるシラン変性（後述する）は、水素化の前に行う必要がある。（該重合活性末端へのシリル基導入反応によるシラン変性の前に水素化を行うと、該重合活性末端が水素化されて失活するので、上記シラン変性が不能となる。）

変性反応の具体例としては、高分子主鎖および側鎖に存在する非共役二重結合を利用する方法として、酸化反応によるエポキシ化反応、ヒドロシリル化反応、環状付加反応（ベンゾシクロブテン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンを環状付加させる反応）、水和反応、アミノ化反応、カルボニル化反応、カルボキシル化反応、アミド化反応等を挙げることができる。（上記の環状付加反応とは、共役二重結合の1, 4-位に二重結合を持つ化合物が付加して6員環を生成するディールス-アルダー反応のことである。）一方、リビングアニオン重合で得られる環状共役ジエン系共重合体の重合活性末端を利用する方法として、重合活性末端をシランカップリング剤、アルキレンオキシド、炭酸ガス等の末端変性

剤で変性する方法を挙げることができる。

これらの中で酸化反応によるエポキシ変性反応、及びヒドロシリル化反応や重合活性高分子鎖末端とシランカップリング剤との反応によるシラン変性反応が好適に用いられる。特に本発明の環状共役ジエン系共重合体および水素化環状共役ジエン系共重合体はエポキシ変性、シラン変性を行うことで、キャスト成膜フィルムの表面の濡れ性を向上させることが出来る。このことにより該フィルム表面に有機あるいは無機のコート材を塗工乾燥した場合、コート材とフィルムとの密着性が大幅に改善される。また該エポキシ基、シリル基を架橋させることでフィルムの表面硬度、いわゆる耐傷つき特性や有機溶剤に対する耐溶剤性を向上させることが出来る。

次にこれら好ましい変性反応について説明する。

酸化反応によるエポキシ化反応において使用する過酸化物の具体例としては過酸化水素水、過酢酸、過安息香酸、m-クロロ過安息香酸を例示でき、特に好ましくは過酢酸、m-クロロ過安息香酸を例示することが可能である。

これらは高分子主鎖および側鎖中の不飽和二重結合と等モル反応し、定量的に不飽和二重結合をエポキシ基に変性する。従って高分子中の二重結合を完全にエポキシ変性する場合は非共役二重結合モル数と等モル、もしくは、わずかに多いモル数（1. 2 ～ 1. 3 倍のモル数）の過酸化物を使用する。また加熱時の熱架橋に関与することを期待して二重結合を一

部残す場合はエポキシ変性したい二重結合のモル数と等しいモル数の過酸化物を使用すれば良い。熱架橋を行うことにより、フィロム熱変形温度の向上や剛性の向上が得られる。

エポキシ変性に使用する溶媒は、反応前後で本発明の共重合体を溶解することが可能であれば特に制限されない。具体的にはシクロヘキサン、デカリン、トルエンなどの有機溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素などの含ハロゲン有機溶媒などが挙げられるが、安全性の観点からみて含ハロゲン有機溶媒単独もしくは適切な有機溶媒／含ハロゲン有機溶媒の混合溶媒が望ましい。また必要に応じて水、炭酸水素ナトリウムなどの添加物を加えることが可能である。反応温度は反応速度の点から、20℃以上100℃以下で実施することが好ましい。

本発明のエポキシ変性環状共役ジエン系共重合体およびエポキシ変性水素化環状共役ジエン系共重合体はそれらのみを加熱処理することによって熱架橋できる。加熱処理により架橋を行う場合の処理条件は、開始剤の有無やその種類によっても異なるが、加熱温度は通常100～350℃、好ましくは150～300℃の範囲で選ばれる。加熱時間は通常30秒～5時間程度、好ましくは1分～3時間程度である。また、圧力は常圧、減圧、加圧のいずれでもよい。

また、本発明のエポキシ変性環状共役ジエン系共重合体およびエポキシ変性水素化環状共役ジエン系共重合体は、ジカ

ルボン酸無水物、アミン化合物、ポリアミドアミン化合物等の架橋剤、（後述する）反応可能な単量体、もしくはその他の架橋剤などと混合し、加熱処理することでも熱架橋できる。また、ジカルボン酸無水物、アミン化合物、ポリアミドアミン化合物等の架橋剤、（後述する）反応可能な単量体、その他の架橋剤などは必要に応じて選択可能であり、更に必要に応じて過酸化物、有機リン系化合物などの硬化促進剤などを併用することも可能である。また硬化促進剤は用途や、硬化速度の調整から必要に応じて1種、もしくは2種以上を組み合わせ使用することが可能である。

ジカルボン酸無水物、アミン化合物、ポリアミドアミン化合物等の架橋剤、（後述する）反応可能な単量体、もしくはその他の架橋剤などの使用量は、使用する種類、供せられる用途などで適宜選択可能であるが一般的にはエポキシ基のモル数の1／100から当モルまでの範囲で選択される。また効果促進剤の使用量は、同様に使用する硬化促進剤の種類、供せられる用途により異なるが、エポキシ変性環状共役ジエン系共重合体又はエポキシ変性水素化環状共役ジエン系共重合体の全重量に対し、10wtppmから1000wtppmの範囲で適宜選択される。

ジカルボン酸の具体例としては無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタ

ル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水クロレンド酸、こはく酸無水物等が挙げられる。これら酸無水物を使用して架橋を行う場合、硬化促進剤として有機リン系化合物を使用することが好ましい。更にはトリフェニルホスフィンを使用することが好ましい。

アミン化合物の具体例としてはジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*、*p'*-ジアミノジフェニルエタン、*p*、*p'*-ジアミノジフェニルスルホン、メタキシレンジアミン等が挙げられる。

ポリアミドアミン化合物の具体例としては各種ポリアミド、ポリアミドアミンダクトが挙げられる。

上記の反応可能な単量体の具体例としてはグリシルメタクリレート、グリシルアクリレート、メチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メチルアクリレートなどが挙げられ、これらは一種もしくは2種以上を組み合わせて使用することが可能である。

その他の架橋剤の具体例としてはアルミニウムトリスエチルアセトアセテート、オクチル酸第一すず、ポリメルカプタンが挙げられる。

また、酸無水物を使用して架橋を行う場合以外でも架橋を

行う場合はトリフェニルフォスフィン等の有機リン系化合物、ターシャリーブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエイト、ターシャリーブチル ハイドロパーオキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンなどの過酸化物を硬化促進剤として使用することが好ましい。

ヒドロシリル化反応の具体的な方法としては、有機溶媒に本発明の共重合体を溶解させ、白金系触媒存在下、70℃から140℃の反応温度で、シリル化剤を環状共役ジエン系共重合体および水素化環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖もしくは側鎖の非共役二重結合と反応させる方法が挙げられる。

ヒドロシリル化反応に使用する白金系触媒の具体例としては、塩化白金酸、 $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{ピリジン})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{PET}_3)_2]$ (但し Et はエチルを表す)、 $[\text{Pt}(\text{Ph}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (但し Ph はフェニルを表す)、 $[\text{Pt}(\text{Ph}_3)_4]$ (但し Ph はフェニルを表す)、 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Si}(\text{O})(\text{CH}_3)_4]$ 等を挙げるができる。

ヒドロシリル化反応に使用するシリル化剤の具体例としてはトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン等が挙げられる。

白金系触媒の使用量としては通常10wt ppmから10

0.0 wt ppmまでが選択される。1.0 wt ppm以上であればヒドロシリル化反応の速度が十分である。また1.0 wt ppm未満であれば、特に副反応もなく十分なヒドロシリル化反応率を得ることが可能である。

ヒドロシリル化反応に使用するシリル化剤の使用量としては、目的とする導入量により異なるが、通常、高分子鎖中の非共役二重結合モル数と同量から1.0倍モルの範囲で選択される。

ヒドロシリル化反応に使用する溶媒は、反応前後で本発明の環状共役ジエン系共重合体および水素化環状共役ジエン系共重合体を溶解することが可能であれば特に制限されない。具体的には、シクロヘキサン、デカリン、トルエンなどの有機溶媒が例示される。

高分子鎖の重合活性末端とシランカップリング剤との反応によるシリル基導入反応によるシラン変性は、環状共役ジエン系共重合体の重合終了時に二官能以上のシランカップリング剤を加え、リビング活性末端と反応させることで行う。シランカップリング剤の使用量は、リビングな重合活性末端Li量に依存するため環状共役ジエン系共重合体の分子量により変化するが、シランカップリング剤がリビング活性Li末端のモル量の、2倍以上になるようにする。より好ましくはシランカップリング剤がリビング活性Li末端のモルの2.5倍以上、更に好ましくは4倍以上、1.0倍以下とすること

が望ましい。2.5倍未満ではアニオン末端同士の反応が生じ、高分子のゲル化が生じる。特に4倍以上の量を使用すればゲル化は殆んど生じない。また1.0倍以上を使用するのは、後工程で混入する水と反応が生じやすくなるため好ましくない。具体的なシランカップリング剤としては、ジメチルジクロシラン、メチルトリクロシラン、ジメチルジプロモシラン、メチルトリプロモシランなどが挙げられる。

高分子主鎖の重合活性末端へのシリル基導入反応時の反応温度は25℃から100℃の間で実施可能である。25℃以下であれば十分な反応速度が得られる。また100℃以下であれば、副反応が殆んどない。

ヒドロシリル化反応により生成したシリル基、及び重合活性末端とシランカップリング剤の反応により生成したシリル基は、シリル基中の珪素原子に直接結合したメチル基、メトキシ基を $^1\text{H-NMR}$ で解析することにより定量することができる。

ヒドロシリル化反応によるシラン変性環状共役ジエン系共重合体、および重合活性末端とシランカップリング剤の反応によるシラン変性環状共役ジエン系共重合体は、空気中の水分で架橋が進行する。架橋の進行を促進させるためには、触媒としてジラウリン酸ジ-n-ブチルすずに代表される有機すず化合物、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンに代表される3級アミン化合物を環状共役ジエン系共

重合体に対して1000wtppm程度加えることが良い。これらは用途や必要な硬化速度などにより1種もしくは2種以上の組み合わせで使用することが可能である。

エポキシ変性された環状共役ジエン系共重合体、ヒドロシリル化によりシラン変性された環状共役ジエン系共重合体、重合活性末端とシランカップリング剤の反応によりシラン変性された環状共役ジエン系共重合体等の変性環状共役ジエン系共重合体に含まれる不飽和結合を前述した水素化反応を用いて水素化を行い、水素化率90%以上の変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得ることができる。

また、本発明の変性環状共役ジエン系共重合体および変性水素化環状共役ジエン系共重合体はUV、電子線による架橋も可能である。

本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体、あるいは変性水素化環状共役ジエン系共重合体を反応溶液から分離回収する方法としては、前記環状共役ジエン系共重合体の場合と同様に重合体を反応溶液から回収する際に通常使用される方法を採用することが出来る。例えば反応溶液と水蒸気を直接接触させることで重合溶液を蒸発除去させる水蒸気凝固法、重合溶液と混合可能な重合体の貧溶液に添加して重合体を沈澱させる方法、反応溶液を薄膜状にした上で加熱し、溶液を留去させる方法、ペント付き押出機で溶液を留去しながらベレット化まで行う方法などを例示することが出来、水素化環状

共役ジエン系共重合体、あるいは変性水素化環状共役ジエン系共重合体と用いた溶媒の性質に応じて最適な方法を採用することが可能である。

重合開始剤に由来する金属、アミン類、水素化触媒金属などを極めて低減させた高純度の水素化環状共役ジエン系共重合体、あるいは変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得ることが必要な場合は、水素化環状共役ジエン系共重合体溶液、あるいは変性水素化環状共役ジエン系共重合体溶液中の金属イオンを適当なキレート化剤で水可溶化した上で高純度イオン交換水との交流接触にて抽出除去する方法、イオン交換樹脂カラムによるイオン性不純物除去方法、二酸化炭素超臨界法を使用した金属イオンおよび低分子アミン除去方法が必要に応じて実施することが可能である。

また、本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体、あるいは変性水素化環状共役ジエン系共重合体を分離回収した後、該共重合体の熱的安定性、紫外線などに対する安定性および難燃性を向上させるため、公知の安定剤および酸化防止剤、具体的にはフェノール系、有機ホスフェート系、有機ホスファイト系、アミン系、イオウ系、珪素含有系、ハロゲン系等の種々の安定剤、酸化防止剤、難燃剤を加工前に配合することが可能である。これら安定剤、酸化防止剤、難燃剤の一般的添加量としては、共重合体100重量部に対し、0.001から5重量部の範囲が選択される。

61

本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体および変性水素化環状共役ジエン系共重合体は、通常の方法で成型することが可能である。例えば、射出、押出等の溶融成形法、キャスト成膜法などの方法が挙げられる。

溶融成形法を用いることでフィルム、シート、レンズ等に対応する全ての形状の成形体を安価に作成することが可能となる。押出成形法を用いて、厚さ0.1～500 μ mのフィルム、厚さ0.5mmを越え10mm以下のシートを作成することが出来る。本発明においてシートとフィルムの違いは膜厚の違いのみであり、膜厚0.5mmを越え10mm以下の場合をシート、0.1～500 μ mの場合をフィルムと言う。

本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体および変性水素化環状共役ジエン系共重合体は、溶解可能な溶媒（該溶解可能な溶媒とは炭素数4～10の炭化水素溶媒、エーテル化合物、含ハロゲン有機溶媒、炭素数が6～10のケトン化合物であり、1種であっても2種以上であっても良い）に溶解し、スピンコート、ディップコート、ブレードコート、ロールコートなど適切な塗布法で基材にコート後、乾燥によりフィルムを得る公知のキャスト成膜法により、フィルムに加工することが可能である。好ましい溶解可能な溶媒としてはシクロヘキサン、トルエン、デカリン、テトラヒド

62

ロフラン、クロロホルム、シクロヘキサノン、1,1-ジメトキシシクロヘキサン、キシレン、メシチレンが挙げられ、これらは1種であっても2種であっても良い。特に好適な溶解可能な溶媒としてはシクロヘキサンと1,1-ジメトキシシクロヘキサンの混合溶媒が好ましい。

溶解可能な溶媒からキャスト成膜を実施することで、厚さ0.1～500 μ m、表面平滑性が高く、複屈折の低いフィルムを得る事が可能である。キャスト成膜の場合、厚さが0.1 μ mより薄くなるとフィルム強度が弱くなるため取扱が困難となる。一方、厚さが500 μ mより厚くなると溶媒の乾燥に時間がかかり好ましくない。

上記のフィルム、あるいはシート作成時に前述の架橋剤（即ち、ジカルボン酸無水物、アミン化合物、ポリアミドアミン化合物等の架橋剤）、前述の反応可能な単量体、その他の架橋剤、硬化促進剤、触媒、熱架橋剤などと混合し、フィルム、あるいはシート作成後、熱、UV、電子線等の処理することにより架橋することが可能である。架橋させることでフィルムの表面硬度、いわゆる耐傷つき特性や有機溶剤に対する耐溶剤性を向上させることが出来る。

本発明の環状共役ジエン系共重合体、水素化環状共役ジエン系共重合体、変性水素化環状共役ジエン系共重合体および

架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体、特に、水素化環状共役ジエン系共重合体、および架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体は230～400nmにおける光線透過性が高く、耐熱性、表面硬度、耐衝撃性、耐溶剤性のバランスにも優れ、さらに、誘電率も2.3と低いたため色々な用途展開が可能である。高透明性を活かした用途としてレンズ、光磁気ディスク、光ディスク、DVD、LED（発光ダイオード）、光演算素子、レーザーダイオード、光ファイバー、フォトダイオード、半導体レーザー、太陽電池用保護層、透明容器、窓材等を挙げることができる。また、低誘電率を活かした用途として、半導体用の層間絶縁膜材料、実装基板材料、電線被覆材料、電源部品、信号転送ケーブル被覆材、同軸ケーブル被覆材、トランジスタ、IC、LSI、HEMT、MIC、記録メディア、通信部品などの素子などを挙げることもができる。架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体は、耐熱性、耐溶剤性等の点で優れているため、プロセス上高耐熱性、高耐溶剤性が必要な半導体用の層間絶縁膜材料、実装基板材料等の用途に対し特に有望である。また、高度な光学特性を有するフィルム、シートの用途としては液晶用ガラス基板代替、タッチパネル基板、有機エレクトロルミネセンス基板、光導波路、電子ペーパー用基板材料、有機半導体用基板、偏光板、位相差板、導光板、プラズマディスプレイパネル保護板、FED保護板、磁気テープ、光磁気ディスク基

板、光ディスク基板、DVD、高視野角フィルム、プリズムシート、拡散板、透明導電フィルムシート、太陽電池基板、有機EL基板など電子材料用途、また、遺伝子診断、タンパク質の分離・解析、化学物質の分析、あるいは、化学物質の微量合成等に用いる各種マイクロチップ用基板など光学的な検出が必要な医療材料用途が挙げられる。

本発明の水素化環状共役ジエン系共重合体を用いて上記のマイクロチップを作成することが可能である。通常、マイクロチップは、上部基板と下部基板を貼り合わせて作成され、該上部基板と該下部基板のうち少なくとも一方がその片面のみに流路を有しており、流路のある面が基板同士の界面に位置するように貼り合わされる。あるいは、一枚の中間基板に貫通孔を開け、それを上部基板と下部基板の間に挿入して3つの基板を貼り合わせてマイクロチップ作成することも可能である。このようなマイクロチップの製造方法の詳細については、例えば、*Anal. Chem.*, 1997, 69, p. 3451-3457を参照できる。

本発明における上部基板、中間基板、下部基板の形状は特に限定はされないが、通常は平板状である。下部基板の厚さは通常10～5000μmである。一方、上部基板、中間基板の厚さは通常1～100μmである。下部基板、上部基板何れも本発明の環状共役ジエン系共重合体からなることが好ましい。但し、下部基板に比べて上部基板、中間は薄いため、

65

蛍光のバックグラウンドによる検出感度の低下が著しくない範囲で上部基板として本発明の環状共役ジエン系共重合体以外もの、例えば、ポリエチレンテトラレート（PET）、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン（PS）を使用することも可能である。

本発明におけるマイクロチップは、通常、上部基板及び下部基板の少なくとも一方がその片面に、液体試料や化学反応用原料液が流動する微細な流路を有する。微細な流路の断面形状は特に限定されない。四角形、台形、三角形等の多角形の形状、半円形、半楕円形等いずれのものでもよいが、四角形、台形が好ましい。寸法は最大幅が $1 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、最大深さが $0.1 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、断面積が $1 \sim 10,000,000 \mu\text{m}^2$ が好ましい。更に好ましくは、最大幅 $2 \sim 500 \mu\text{m}$ 、最大深さ $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、断面積 $2 \sim 100000 \mu\text{m}^2$ である。

この流路の寸法精度は、極微料成分の分析や定量分析等を行う上では、操作の精度及び装置間の再現性を得るために、設計寸法に対し、幅および深さが $\pm 5\%$ 以内、断面積が $\pm 7\%$ 以内の寸法精度を有することが好ましい。また、高精度の定量分析を行うためには、幅および深さが $\pm 2\%$ 以内、断面積が $\pm 4\%$ 以内の寸法精度を有することが更に好ましい。

流路の作成方法は特に限定はされないが、射出成形方法、

66

エンボス加工方法、レーザー加工方法等を挙げることができる。射出成形法において、特に金型キャビティに二酸化炭素を大気圧以上、 15 MPa 以下の圧力で充填させておいて射出成形する方法は、マイクロチップに転写される流路の寸法精度が著しく向上させることから好ましい方法である。

上部基板と下部基板、あるいは上部基板と中間基板と下部基板を貼り合わせてマイクロチップを形成する方法として、超音波融着、熱融着、ホットメルト接着剤やUV接着剤等の接着剤による接着、粘着剤による粘着、直接又は薄い弾性シートを介しての圧接等の方法を挙げることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、実施例及び比較例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で用いた原料、溶媒及び試薬は以下の通りである。

環状共役ジエン系単量体および炭化水素化合物溶媒：

カルシウムハイドライドを加え、高純度アルゴン雰囲気下で12時間還流後、蒸留精製したものを使用した。

α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体：

市販されている、 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体は重合禁止剤を含むので、まず、0.5規定水酸化ナトリウム溶液で重合禁止剤を抽出除去した。次いでビニル芳香族系単量体をpHが中性になるまで水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、高純度アルゴン気流下で減圧蒸留精製して使用した。

エーテル化合物：

上記式(3)で表されるエーテル化合物は高純度アルゴン雰囲気下で減圧蒸留精製したものを使用した。それ以外のエーテル化合物は高純度アルゴン雰囲気下で金属ナトリウムと

ベンゾフェノンを加え一昼夜還流後、蒸留精製したものを使用した。

アミン化合物：

カルシウムハイドライドを加え半日還流後、蒸留精製したものを使用した。

n-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液、sec-ブチルリ

チウムのシクロヘキサン溶液：

日本国関東化学（株）製の試薬を用いた。

0.82規定1,3-ビス[1-リチオ-1,3,3-トリ

リメチル-ブチル]ベンゼン/トリエチルアミン等モル混合

物：

脱水したトリエチルアミンに、そのmol数と等しい規定のsec-ブチルリチウム溶液を1時間かけて滴下後、減圧蒸留で脱水したm-ジイソプロピルベンゼンを、0℃下にて1時間かけて加え、25℃で12時間養生したものを使用した。

sec-ブタノール：

水素化カルシウムを加え半日還流後、蒸留精製を実施し、脱水したシクロヘキサンで希釈したものを使用した。

また実施例及び比較例において行った測定は以下の通りである。

＜ガスクロマトグラフィー（GC）による転化率及びポリマー組成の測定＞

日本国（株）島津製作所製GC-14に、 $\beta\beta'$ -オキシジプロピオニトリルをカラム充填物にしたパッキドカラムを使用した。移動相はHe、カラム温度90℃、インジェクションおよびディテクター部の温度は200℃で行った。内部標準としてエチルベンゼンを使用し、各原料単量体の残留量を求め、減少分が全てポリマーに転化したとの仮定に基づいて転化率とポリマー組成を求めた。

＜ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量の測定＞

数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）は、高温GPC分析装置（英国 Polymer Laboratories 社製 PL-210）を用いて測定した。移動相はオージクロロベンゼン、カラム温度は130℃で実施した。

＜水素化率の測定方法＞

紫外吸光度分析（紫外可視分光光度計：日本国（株）島津製作所製 UV-2550）とNMR解析 [NMR解析装

置：日本国日本電子（株）製 JEOL-EX270、測定条件：測定溶媒オージクロロベンゼン-d₄（ポリマー12.5 mg に対してオージクロロベンゼン-d₄を0.5 cm³ 使用）、135℃測定]を併用して水素化率を求めた。上記したガスクロマトグラフィーにより未反応単量体の割合を求め、該割合と仕込み単量体量から、水素化前の高分子を構成する繰り返し単位の組成比を求めた。

実施例及び比較例においては上記 α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体としてスチレンを用いているので、紫外吸光度分析により水素化後の高分子子中の残存ベンゼン環の量を求めて、スチレンの水素化率（%）を求めた。

また、実施例及び比較例においては環状共役ジエン系単量体として1,3-シクロヘキサジエンを用いているので、高分子中の1,3-シクロヘキサジエン単量体単位の水素化率は、高分子を構成する繰り返し単位の組成比と、上記の方法で求めた1,3-シクロヘキサジエン単量体単位を除く単量体単位の水素化率とから計算した。なお、この計算は、高分子中の1,3-シクロヘキサジエン単量体単位の水素化率に關して、1,2-結合で高分子主鎖に連結した単量体単位の水素化率と1,4-結合で高分子主鎖に連結した単量体単位の水素化率が同じであるとの仮定に基づいて行った。

＜ガラス転位温度の測定方法＞

日本国セイコー電子社製DSC200を使用した。サンプル重量10～15mg、窒素気流下(60ml/分)、昇温速度10℃/分の条件で測定を実施した。

<エポキシ化率の測定>

NMR解析(NMR解析装置:日本国日本電子(株)製JEOL-EX270、測定条件:測定溶媒 重クロロホルム、濃度 12.5mg/0.5cm³)を使用しエポキシ化率を求めた。非共役二重結合由来のプロトンとエポキシ基由来のプロトンの合計で、エポキシ基由来のプロトン量を除した値に100を掛けた値をエポキシ化率(%)とした。

<NMRチャート測定方法>

NMR解析(NMR解析装置:日本電子(株)製JNM-A500、測定条件:測定溶媒o-ジクロロベンゼンド4、濃度0.15g/0.6cm³)を使用し、¹H-NMR、¹³C-NMRを測定した。

<電気浸透流測定>

高電圧発生装置(SMT Model NV 30-1, Seefeld, Germany)を用いHuang等の方法(Anal. Chem., 1988, 60, P. 1837-1838)で電気浸透流を測定した。電気伝導度の異なるリン酸緩衝液として、

18mMと20mMの濃度を用いた。

実施例1

5dm³高圧反応器を乾燥窒素で十分に乾燥及び脱酸素した。次いでで反応溶媒としてシクロヘキサン2219gを用い、1,1-ジメトキシシクロヘキサン(以後、「CHDA」と称す)346gを加え、攪拌をおこなった。次いで1,3-シクロヘキサジエン(以後、「CHD」と称す)を600g加え、更に0.82規定1,3-ビス[1-リチオ-1,3,3-トリメチル-ブチル]ベンゼン/トリエチルアミン等モル混合物のシクロヘキサン溶液(以後、「Dili」と称す)を31.54g(40.44cm³)加え、重合を開始した。重合開始時の温度は21℃であった。その後、直ちに33重量%に調整したスチレンのシクロヘキサン溶液(以後、「33%St」と称す)45gを加えた。重合開始3分後より精密ポンプを使用し、表2に示した追添推移で33%Stを追添した。追添途中、5分、10分、20分、30分、60分、120分の各時間で表1に示した量の反応液を反応器からサンプリングした。各反応液サンプルに関して、呈色を確認後、直ちにメタノールを加えて反応を停止した。5分のサンプリングはスチレンの赤色が強いアニオン呈色を示し、10分のサンプリングでは黄色がかったオレンジ色の呈色を示した。20分から120分にかけて徐々に黄色味が強まっ

た。240分においては120分より僅かに呈色が薄くなったが、未だ反応系のアニオン呈色は十分に残存しており、アニオン活性末端のリビング性が比較的高いことがわかった。その後、1.39gのメタノールを反応器に加え反応を停止してポリマー溶液を得た。

その後、各サンプル反応液及び重合終了後のポリマー溶液を約30cm³採取し、シクロヘキサンの倍量に希釈後、500cm³のアセトンに注ぎ、激しく攪拌することです再沈精製を実施した。減圧濾過（日本国東洋濾紙社製T020

A：口径0.2μmPTFEメンブラン）で濾別後、再度同量のアセトンで洗浄し、その後真空乾燥器で乾燥を実施し、ポリマー粉末を得た。乾燥後のポリマー粉末のGPC測定を実施し、各サンプリング時及び重合終了後の数平均分子量（Mn）と重量平均分子量（Mw）、並びに分子量分布（Mw/Mn）を求めた。反応終了後の数平均分子量は6360であった。

各サンプリング時における、各成分の組成を表1に示した。各成分の実量の計算は下記の方法で行った。最初の5分サンプリングまでに33%Stは91g加えている。反応器における反応液の総重量は328gである。この時点でサンプリングとして66gの反応液を除いたことから反応器中の反応混合物の合計は322gに減少した。その結果、反応液の残存率は98.0%（=3222/3288×100）と

なる。即ち33%Stを除いた、10分サンプリング時点での各成分の反応液中の実量は5分サンプリング時点での各成分量の98.0%の重量になる。また33%Stは5分までに加えた91gと系中残存率98.0%の積に、5分から10分までに追添した58g（=149g-91g、表2参照）を加えた値、即ち147g（=91g×98.0%+58g）が系中での実量になる。同様に各サンプリング毎に計算を繰り返し、各成分の系中での実量を求め、組成を求めた。図1にサンプリングによる減量を補正した33%Stの追添積算量の時間推移を示した。

各サンプリング時の反応液、及び重合後のポリマー溶液におけるCHD転化率とSt転化率は、ガスクロマトグラフィ一分析から求めた残留CHD量と残留St量、系中からのサンプリング量の補正を加えたCHD実量とSt実量とから求めた。次いでポリマー中のCHD濃度（重量%）[=（系中に加えたCHD実量×CHD転化率／（系中に加えたCHD実量×CHD転化率+系中に加えたSt実量×St転化率））×100]を求めた。

更に全単量体転化率[=（系中に加えたCHD実量×CHD転化率+系中に加えたSt実量×St転化率）／（系中に加えたCHD実量+重合終了時のSt実量／重合終了時のCHD実量×系中に加えたCHD実量）]を求めた。

全単量体転化率とポリマー中のCHD濃度（重量%）の推

移を見ると、重合初期から後期まで、S tおよびCHDが大差無く高分子鎖にとり込まれていることが判り、このポリマーがブロッコポリマーではないことが判る。即ち、実施例1の高分子はCHDとS tとのランダム構造をとっていることが容易に理解できる。また全単量体転化率と数平均分子量の間には直線関係があること（表1参照）及び上記したように呈色の観察からリビング性が比較的高いことを合わせて考えると、実施例1で使用した重合開始剤を用いると、ランダム構造を有する高分子量体を得ることが容易であることが判る。

次いで、メタノールを加えて重合を停止させた上記のポリマー溶液1200gに、乾燥窒素下で、デカリン1200gを加えて希釈し、5%パラジウム担持アルミナ粉体（平均粒子径40 μ m）（日本国エヌ・イー・ケムキャット社製）480gと混合後、5dm³高压反応器に再度加えた。高純度窒素、次いで高純度水素で十分に内部ガスを置換し、反応器内圧を7.85MPaにした。その後、水素圧を保ちながら、徐々に反応器内部温度を上げ、180℃に到達後この温度で4時間反応を継続した。内部温度を40℃まで冷却後、窒素雰囲気下にて口径0.2 μ m PTFEメンブランを使用した加圧濾過器を用いて、5%パラジウムアルミナ粉体を除去し、透明のポリマー溶液を得た。この濾過後のポリマー溶液をその全容積の4倍のアセトンに注ぎ込み、析出回収を実

施した。濾別回収後、上記ポリマー溶液の容積の4倍の容積のアセトンで洗浄後、真空乾燥器で乾燥し、残留溶媒を除去した。乾燥後のポリマー粉体の水素化率を測定したところCHDの水素化率は98.2%、S tの水素化率は96.8%であった。

次いで重合終了後および水素化後のポリマーの溶媒溶解性を以下の溶解度試験により評価した。試験溶媒は表9に記したものを使用した。まず10cm³サンプル瓶にポリマー0.1gを採取し、溶媒を0.4g加え、ポリマー含量20重量%のポリマー／溶媒混合物を調製した。次いで50℃のウォーターバスに浸けながら手で攪拌、振揺を行った。概ね30分振揺し、室温に戻ったところで溶液におけるポリマーの溶解状態を評価した。ゲル状態、白濁状態、固形物の残留が認められた場合、溶解不可と判断した。溶解不可の場合は上記と同一の溶媒にて希釈しポリマー含量10重量%のポリマー／溶媒混合物を調製、再度50℃での攪拌、振揺を行った上で上記と同様の基準で溶解状態を評価した。この時点で未だ溶解不可であった場合は、再度希釈しポリマー含量5重量%のポリマー／溶媒混合物を調製し、上記と同様な溶解操作後、上記と同様な基準で溶解状態を評価した。得られた結果に基づき、以下の基準でポリマーの溶媒溶解性を評価した：20重量%条件で溶解するものを◎、10重量%条件で溶解するものを○、5重量%条件で溶解するものを△、5重

量％条件で溶解しないものを×とした。結果を表 1 に示す。
表 1 より実施例 1 のポリマーは各種溶媒に対して極めて溶解し易いことが明白である。

次いで、光学用フィルムにとって重要な物性である表面平滑性と耐衝撃性の評価を実施するため、評価用フィルムの溶媒キャスト成膜を行った。まず重合後のポリマー、水素化後のポリマー各 0.5 g を、それぞれトルエン 2.0 g に溶解し、ガラス板上に設置した幅 3 cm × 6 cm の型枠に流し込んで、覆いをし、3 日間室温 (25℃) で乾燥させて塗膜を得た。その後、塗膜をガラス板より剥離し、真空乾燥器にて 160℃ で 8 時間乾燥を行い、厚さ 280 μm の評価用キャストフィルムを得た。得られたキャストフィルムの表面平滑性を目視で評価したところ極めて良好であった。

光学用途に供するフィルムは、最終製品に至るまでに様々な多層化及び／又は複合化の工程を経るため、耐衝撃性が十分でない歩留まりが極めて悪化し、好ましくない。そのため耐衝撃性が重要であり、特にフィルム端部の切断時に加わる衝撃で、割れが発生しないことが重要である。この耐衝撃性評価方法としてカッターによる切断面のひび割れ発生の有無を見る方法を用いた。具体的には、乾燥後のフィルムの長軸方向にカッターの刃をあて切断を行い、切断面のひび割れの有無を確認した。

重合後のポリマーからのキャストフィルム及び水素化後の

ポリマーからのキャストフィルムのいずれの端面にも特にひび割れは発生せず耐衝撃性は良好であった。

実施例 2

60 dm³ 高圧反応器を乾燥窒素で十分に乾燥及び脱酸素した。次いで反応溶媒としてシクロヘキサン 18278 g を用い、CHDA4608 g を加え、攪拌をおこなった。次いで CHD6720 g 及び 33% St 1309 g を系に添加し、その後 2.34 規定 n-ブチルリチウムの n-ヘキサン溶液 (以後、NBL という。) を 76.93 g (95.68 cm³) 加え、内部温度 21℃ で重合を開始した。その後、表 4 に示した追添推移で 33% St を追添した。なお図 2 にサンプリングによる減量を補正した 33% St の追添積算量の時間推移を示した。

追添途中、5 分、10 分、20 分、32 分、61 分、120 分の各時間で表 3 に示した量の反応液を反応器からサンプリングした。各反応液サンプルは呈色を確認後、直ちにメタノールを加えて反応を停止した。

サンプリングの呈色は 5 分から 120 分までほとんど同じく黄色味の強いオレンジ色であり、240 分においても色調が薄くなることはほとんど無かった。このことからアニオン活性末端のリビング性が高いことがわかった。240 分の呈色を確認後、11.85 g のメタノールを反応器に加え重合

を停止した。

各サンプリング時の実組成を表3に示した。また実施例1と同様にCHD転化率、St転化率、CHD濃度(重量%)、全単量体転化率を各サンプリングに関して求めた。全単量体転化率とポリマー中のCHD濃度(重量%)の推移を見ると、重合初期から後期まで、実施例1と同様にStおよびCHDが大差無く高分子鎖にとり込まれていることが判る。即ち、実施例2で得られたポリマーも、実施例1と同様、ブロック構造ではなくCHDとStとのランダム構造をとっていることが理解できる。

各サンプリング時の反応液、重合終了後のポリマー溶液をそれぞれ約30cm³を採取し、シクロヘキサンの倍量に希釈後、500cm³のアセトンに注ぎ、激しく攪拌すること、で再沈精製を実施した。減圧濾過(口径0.2μmPTFEメンブラン)で濾別後、500cm³のアセトンで洗浄し、その後真空乾燥器で乾燥を実施し、ポリマー粉末を得た。乾燥後のポリマー粉末のGPC測定を実施し、各サンプリング時間での数平均分子量と重量平均分子量分布を求めた。反応終了後の数平均分子量は49900であった。実施例1と異なったCHD濃度でも必要な高分子量体を得ることが容易であることが明らかである。

また、図6に得られたポリマーの¹H-NMRチャートを、図7に¹³C-NMRチャートを示した。

次いで、メタノールを加えて重合を停止させた上記のポリマー溶液9600gと、シクロヘキサン14400gに分散させたスポンジニッケル触媒(日本日興リカ(株)製R-100、水中重量(この触媒は空气中では発火してしまう)ので水中で重量を測定する):1200g)とを乾燥窒素下にて混合し、50dm³高圧反応器に加えた。高純度窒素、次いで高純度水素で十分に内部ガスを置換し、反応器内の圧力を7.85MPaにした。その後、水素圧を保ちながら、徐々に反応器内部温度を上げ、160℃に到達後この温度で4時間反応を継続した。内部温度を室温まで冷却後、窒素雰囲気下にて口径0.2μmPTFEメンブランを使用した加圧濾過器を用いてスポンジニッケル触媒を除去し、透明なポリマー溶液を得た。この濾過後のポリマー溶液を全容積の4倍のイソプロパノールに注ぎ込み、析出回収を実施した。濾別回収後、濾過後の上記ポリマー溶液を、これと同容積のイソプロパノールで洗浄後、100dm³コニカル真空乾燥器で乾燥し、残留溶媒を除去した。CHDの水素化率は99.7%、Stの水素化率は98.6%であった。

実施例1と同様に溶媒溶解性の評価をし、さらに実施例と同様にキャストフィルムを作成し表面平滑性と耐衝撃性を評価した。いずれの試験結果も良好であった。結果を表9に示す。

実施例1及び実施例2の結果から、本発明のポリマーはラ

ンダム構造をとることで各種溶媒への溶解性が高く、結果として表面平滑性の良好なキヤストフィルムを得ることが出来ることが明らかである。また数平均分子量が十分に高いことから耐衝撃性が良好で、2次加工が容易であることが判る。

比較例 1

100 cm³ 耐圧ガラス瓶 6 本（それぞれ「ガラス瓶 No.1」、「ガラス瓶 No.2」・・・と称す）に、それぞれテフロン（登録商標）コート攪拌子を入れ、120℃で一昼夜加熱乾燥後、シクロヘキサンに1週間浸漬し可塑剤除去を行ったバイトン（登録商標）ゴム（米国デュポン社製）で栓をし、王冠で打栓した。次いで真空ラインを用い2.67 Paまで減圧、高純度アルゴンで置換を5回繰り返し実施することとで、内部を十分にアルゴンで置換した。次いで、良く乾燥させ、窒素で置換したガラスシンジを用いてベンゼン、St、CHDを表5に示した所定量でそれぞれ上記6本のガラス瓶に加え、良く混合した。次いで25℃のウォーターバス中で攪拌しながら上記6本のガラス瓶にそれぞれ1.0規定 sec-ブチルリチウムの溶液（以後、sec-Buliという。）を0.125 cm³ 加え重合を開始した。ガラス瓶 No.1～No.6における重合反応はそれぞれ重合開始後2.5分、5分、10分、20分、40分、80分の各時間で1 mol/dm³に調整した sec-ブタノールのシクロヘキサ

ン溶液を加えることにより停止した。

反応系の観察を行い、開始直後よりオレンジの呈色を示すことを確認した。この事実から活性末端としてはStアニオン、CHDアニオンの両方が存在することが判った。その後時間経過に伴いアニオン呈色は黄色味が強くなり、20分ではほぼ完全にレモンイエローになり、更に40分、80分では急激に薄くなった。

反応停止後の各ガラス瓶において得られたポリマー溶液に関して、それぞれガスクロマトグラフィー分析用に約1gのポリマー溶液を採取したあと800 cm³のメタノールで再沈精製を実施した。減圧濾過（口径0.2 μm PTFEメンブラン）でポリマーを濾別後、800 cm³のメタノールで洗浄した。その後、真空乾燥器で乾燥を実施しポリマー粉末を得た。

ガスクロマトグラフィーによりCHD転化率、St転化率を求め、全単量体転化率とポリマー中のCHD重量濃度を求めた。また乾燥サンプルのGPC測定を実施した。数平均分子量は最大で17000であった。これらの重合結果を表5にまとめて示した。全単量体転化率に対するポリマー中のCHD濃度（重量％）推移からランダムポリマーが生成していることがわかり、上記反応系観察の結果と一致した。一方全単量体転化率は80分の段階で27.7%であり、重合速度が極めて遅いことが判った。また上記したように重合中のア

ニオンの退色が著しいこと、及び[－I n (1－全単量体転化率)]の時間推移(図3参照)が直線にならないことから、成長反応は失活反応との競争反応になっていることが明白であった。このことから、比較例1で用いた重合開始剤(sec-BuLi)では数平均分子量20000以上の高分子量のランダム共重合体を得ることは不可能であると考えられ、得られたポリマーは耐衝撃性の観点から光学用途への工業的利用は困難であることがわかる。

実施例1と同様にもっとも数平均分子量の大きい40分サンプルを用いて、溶媒溶解性試験を試みた。溶媒溶解性はいずれの溶媒に対しても良好であった。次いで実施例1と同様にキヤストフィルム作成とフィルム特性評価を試みた。キヤストフィルムは極めて脆く、室温乾燥中に自然にひび割れ、光学用途に供するに値するようなフィルムは得られなかった。更に破片を用いてカッターでの切断による耐衝撃性試験を実施したところ割れの発生が著しかった。これらの結果から、上記のフィルムは耐衝撃性が極めて悪いことが明白である。これはポリマーの数平均分子量が20000未満であり、必要十分な高分子鎖の絡み合いが発揮されていないことが原因であると考えられる。上記の評価結果を表9に示す。

比較例2

100cm³耐圧ガラス瓶6本(それぞれ「ガラス瓶

No.1」,「ガラス瓶No.2」・・・と称す)にそれぞれテフロン(登録商標)コート攪拌子を入れ、比較例1同様に打栓、減圧、高純度アルゴンで置換を5回繰り返し、内部を十分にアルゴンで置換した。次いで、良く乾燥し、窒素で置換したガラスシリンジを用いてベンゼン、St、CHDを表6に示した所定量でそれぞれ上記6本のガラス瓶に加え、良く混合した。次いで25℃のウォーターバス中で攪拌しながら上記6本のガラス瓶にそれぞれ1.0規定sec-BuLiを0.150cm³加え重合を開始した。ガラス瓶No.1～No.6における重合反応はそれぞれ重合開始後2.5分、5分、10分、20分、40分、80分の時間で1mol/dm³濃度sec-ブタノールのシクロヘキササン溶液を加えることにより停止した。反応停止後の各ガラス瓶において得られたポリマー溶液に関して、ガスクロマトグラフィー分析用に約1gのポリマー溶液を採取したあと800cm³のメタノールで再沈精製を実施した。減圧濾過(口径0.2μmPTFEMembran)でポリマーを濾別後、再度メタノールで洗浄した。その後、真空乾燥器で乾燥を実施しポリマー粉末を得た。

ガスクロマトグラフィーによりCHD転化率、St転化率を求め、全単量体転化率とポリマー中のCHD濃度(重量%)を求めた。また乾燥サンプルのGPC測定を実施した。数平均分子量は最大で11100であった。結果を表6にまとめて示す。反応系の観察を行い、比較例1と同様に、

開始直後ではオレンジの呈色を示すことを確認した。これは、活性末端としてS t tアニオン及びC H Dアニオンの両方が共に存在することを示していた。呈色は時間と共に黄色味が強くなり、20分ではほぼ完全にレモナイエローに、その後40分、80分と退色が著しく進んだ。

転化率は80分の段階で24.2%であった。比較例1と同様に、重合反応はランダム共重合であると認められるが、重合中のアニオンの退色が著しいこと、並びに[$-\text{In}(\text{I}-\text{全転化率})$]の時間推移(図4参照)が明らかに直線関係に無いことから見て、成長反応と失活反応とは競争反応になっており、比較例2の結果からもs e c - B u l iを重合開始剤として用いて数平均分子量20000以上の高分子量体を得ることは不可能であると考えられる。

最も数平均分子量の大きい40分サンプルを用いて、実施例1と同様に溶媒溶解性試験を試みた。溶媒溶解性はいずれの溶媒に対しても良好であった。次いで実施例1と同様にキャストフィルム作成とフィルム特性評価を試みた。キャストフィルムは160℃、8時間乾燥中にひび割れ、光学用途に適するフィルムは得られなかった。この事実から耐衝撃性は悪いことが判った。更に破片を用いて耐衝撃性試験を実施したところ、カッター切断方向に対し垂直方向へ多数のひび割れが生じ、この結果からもフィルムの耐衝撃性は該フィルムを光学用途に供するには不十分であることが明らかである。

以上の結果より、比較例1、比較例2は耐衝撃性から見て光学用途フィルムに供するポリマーとしては適さないことが明らかである。上記の評価結果を表9に示す。

比較例3

まず5 dm³ 高压反応器を乾燥窒素で十分に乾燥及び脱酸素した。反応溶媒としてデカリン3150 gを用い、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン2.54 gを反応器に加えた。次いで室温下にて0.82規定D i l iを16.66 g加えた。反応器内部温度を40℃に昇温し、C H D 350 gを加え、重合を開始した。6時間後、メタノール2 cm³を加えて重合を停止させてポリマー溶液を得た。反応後のC H Dの転化率は94.9%であった。

次いで上記のポリマー溶液1300 gと、デカリン1350 gに分散させたスポンジニッケル触媒(日本国日興リカ(株)製 R-100、水中重量390 g)とを乾燥窒素下にて混合し、5 dm³ 高压反応器に再度加えた。高純度窒素、次いで高純度水素で十分に内部ガスを置換し、反応器内部を7.85 M P aにした。その後、水素圧を保ちながら、徐々に反応器内部温度を上げ、160℃に到達後この温度で8時間反応を継続した。内部温度を室温まで冷却後、窒素雰囲気下にて口径0.2 μm P T F Eメンブランを使用した加圧濾過器でスポンジニッケル触媒を除去し、透明なポリマー

溶液を得た。この濾過後のポリマー溶液を全容積の4倍のアセトンに注ぎ込み、析出後、濾別し、上記ポリマー溶液の4倍量のアセトンで洗浄し回収を実施した。回収したポリマーを真空乾燥器で乾燥し、残留溶媒を除去した。回収ポリマーの水素化率は98.0%であった。

実施例1と同様に溶媒溶解性を評価した。重合後のポリマー及び水素化後のポリマーはいずれも溶媒溶解性が悪かった。これはシクロヘキサン環の連続構造の特徴である。結果を表9に示す。

次いで、キャストフィルム作成を試みた。重合後のポリマー及び水素化後のポリマーのそれぞれ0.5gを4.5gのトルエンに加え、100℃に加熱することでポリマー溶液を調製した。水素化後のポリマーに関しては特に溶解性が悪く、この状態で溶液は一部ゲル状態であった。次いで、重合後ポリマーのトルエン溶液及び水素化後ポリマーのトルエン溶液をそれぞれガラス上に設置した実施例1で用いたものと同じサイズの、80℃に予熱した型枠に流し込み、風が直接あたらないように素早く覆いをし、その後三日間室温で乾燥させて塗膜を得た。室温乾燥後、どちらの塗膜も白化し、また塗膜表面も波状の凹凸を有していた。ガラスから剥離後、真空乾燥器にて160℃で8時間の乾燥を実施した。最終的に得られたフィルムは白化し、細かい波状の凹凸が残っており平滑性は悪かった。このことから光学用途に供するフィルムと

しては不適切であることが判った。耐衝撃性試験は実施しなかった。評価結果を表9に示す。

比較例4

まず比較例と1同様に100cm³の耐圧ガラス瓶を加熱し、減圧アルゴン置換を実施後、打栓した。次いでCHD7.35g、33%St9.54gを加え混合し、単量体混合液を作成した。

500cm³耐圧ガラス瓶にテフロンコート攪拌子を加え、乾燥後、減圧アルゴン置換を実施し、アルゴン置換を十分に行った。次いで反応溶媒としてシクロヘキサン134g、事前に調製した濃度1.00mol/dm³のN,N,N'-テトラメチルエチレンジアミンシクロヘキサン溶液0.47cm³を反応器に加えた。次いで室温下にて

1.62規定NBLを0.25cm³加え、攪拌しながら反応器内部温度を40℃に昇温した。上記単量体混合液15.1gを乾燥シリンジで500cm³耐圧ガラス瓶に加え重合を開始した。重合開始直後、反応系は赤紫色のStのアニオン呈色を示し、約20分後に赤紫から急激にレモンイエローに変化した。このことから約20分でアニオン末端がSt末端から急激にCHD末端に変化したことがわかった。また反応が進むに従い反応系の濁度が徐々に増し、溶解性の悪いCHDの連続構造が出来ていることが判った。6時間後、メ

タノール 0.1 cm³を加えて重合を停止させてポリマー溶液を得た。ガスクロマトグラフィー分析用サンプルの採取後、重合溶液の半量を等量のデカリンで希釈し、得られた希釈溶液の4倍量の容積のアセトンに加え再沈精製を行った。再沈後サンプルを真空乾燥器で乾燥し、ポリマー粉体を得た。CHDの転化率は93.4%、Stの転化率は100%であった。分子量は31000であった。

次いで上記ポリマー溶液75gにデカリン75gを加えて希釈し、5%パラジウムアルミナ粉体15g（平均粒子径40μm）（日本国エヌ・イー・ケムキャット社製）と混合後、0.6 dm³高压反応器に加えた。高純度窒素、次いで高純度水素で十分に内部ガスを置換し、反応器内圧を7.8 MPaにした。その後、水素圧を保ちながら、徐々に反応器内部温度を上げ、180℃に到達後この温度で4時間反応を継続した。内部温度を室温まで冷却後、窒素雰囲気下にて口径0.2 μm PTFEメンブランを使用した加圧濾過器を用いて、5%パラジウムアルミナ粉体を除去した。この濾過後のポリマー溶液を全容積の4倍のアセトンに注ぎ込み、析出後、濾別し、上記ポリマー溶液の4倍量の容積のアセトンで洗浄しポリマーを回収した。回収したポリマーは真空乾燥器で乾燥し、残留溶媒を除去した。回収後のポリマーの水素化率はCHD部が98.0%、St部が97.5%であった

溶解性試験を実施例1と同様に実施した。重合後、水素化

後いずれのポリマーも溶媒溶解性は良くなかった。これは反応系の呈色がSt末端の赤紫からCHD末端のレモニーエロ一に急激に変化したこと、反応系の濁度が呈色変化のあと急に増したことからかも知るように、重合初期にできたポリSt部と後半にできたポリCHD部の各ブロック構造を有しているためである。この事実から、この比較例で使用する重合開始剤を用いても本発明のランダム結合構造を有するポリマーが得られないことは明らかである。

次いでキヤストフィルム作成、評価を試みた。重合後、水素化後の各ポリマーのそれぞれ0.5gを4.5gのトルエンに加え、100℃に加熱することですりまー溶液を調製した。次いでガラス上に設置した実施例1で用いたものと同じサイズの80℃に予熱した型枠に流し込み、風が直接あたらないように素早く覆いをし、その後三日間室温で乾燥させて塗膜を得た。乾燥後の塗膜は白化し、また塗膜表面は波状の凹凸を有していた。ガラスから剥離後、真空乾燥器にて160℃で8時間の乾燥を実施した。最終的に得られたフィルムは比較例3と同様に白化し、細かい波状の凹凸があり平滑性は悪く、光学用途に供するフィルムとしては不適切であることが判った。耐衝撃性試験は実施しなかった。評価結果を表9に示す。

比較例 5

120℃で一昼夜加熱乾燥後、減圧、高純度アルゴンで置換を5回繰り返した2000cm³丸底フラスコを用意し、シクロヘキサン936g、テトラヒドロフラン2.40g（テトラヒドロフラン重量／全単量体重量＝0.02）、スチレン72.0g、CHD48.0gを加えた。室温下で攪拌しながら1.06規定sec-BuLi3.40cm³を室温下（20℃）で加え、重合を開始した。反応系は直ちにスチレン末端アニオンの赤紫色に呈色した。開始後、反応系を25℃のウォーターバスに浸け重合を行った。重合開始後4分でスチレン末端アニオンの赤紫色の呈色が急激にCHD末端アニオンのレモンイエローに変化した。その後、反応系は、徐々に濁度が増すと同時にレモンイエローの呈色が薄くなった。40分後、反応系が白濁したあと、0.2cm³のメタノールで反応を停止させた。停止後すぐ反応液の一部をサンプリングしStとCHDの転化率を求めた。Stの転化率は100%、CHDの転化率は69.7%であった。反応液をイソプロピルアルコール中に注ぎ、再沈後、更にイソプロピルアルコールで洗浄し、真空乾燥器で十分乾燥させ、ポリマー粉体を得た。このポリマー粉体のGPC測定を実施したところ、数平均分子量39100、分子量分布1.27の単一ピークであった。

また、得られたポリマーに関して、図8に¹H-NMRチャート、図9に¹³C-NMRチャートを示した。

実施例1と同様の方法で得られたポリマーの溶媒溶解性を評価した。結果を表9に示す。実施例1、2及び比較例1、2に比べて溶媒溶解性は低かった。これは、比較例4と同様にポリStとポリCHDのブロックを有しているためであると考えられる。

次いで比較例3、4と同じ方法でキャストフィルムの作成を試みた。最終的なフィルムは、わずかに白化した。また最終的なフィルム表面は細かい波状の凹凸があり、平滑性は極めて悪かった。耐衝撃性試験は実施しなかった。結果を表9に示す。

以上の事実から、テトラヒドロフランのような分子中に1個の酸素原子を有するエーテル化合物と1族有機金属化合物からなる開始剤ではStとCHDのランダム構造高分子量体を得ることは出来ないことが明らかである。

一方、本発明の場合、従来技術において用いられている開始剤とは異なる開始剤、即ち、式（3）に示されるエーテル化合物と1族有機金属からなる開始剤を用いることにより、CHDとStの重合速度が等しくなるよう制御することができ、それにより高度なランダム性と高分子量を併せ持つ共重合体を製造することが可能である。

実施例3

5dm³高圧反応器を乾燥窒素で十分に乾燥及び脱酸素し

93

た。次いで反応溶媒としてシクロヘキサン2016g、CHDA365gを加え、攪拌をおこなった。次いで33wt%に調整した1, 3-ブタジエン（以後、「BD」と称す）のシクロヘキサン溶液（以後、「33%BD」と称す）を447g加え、反応器内部温度を40℃に調整した。更に0.82規定DilIを31.00g（39.80cm³）加え、重合を開始した。反応器内部温度は直ちに上昇し10分後に65℃に到達した。次いで内部温度を50℃に制御し、50分間重合を継続し、その後ドライアイス／エタノール中で冷却したサンプル瓶にサンプルングをおこなった。サンプル瓶中の反応液はブタジエンアニオンのレモンイエローであった。その後直ちにメタノールで失活させ、ガスクロマトグラフィー分析でBD残量を測定した。結果としてBDは検出されず、転化率100%であることを確認した。またGPC測定からBD連鎖（ポリブタジエン）の数平均分子量は13910、重量平均分子量分布は1.10であった。

ポリブタジエンのサンプルング終了後、直ちに反応器の冷却をおこない、反応器内部温度を20.5℃にした。BDの重合開始から60分後、CHDを482g、次いで33%St74g加え、CHDとStのランダム共重合を開始した。BD重合開始から63分後より表8に示した追添推移で33%Stを追添した。なお図5にサンプルングによる減量を補正した33%Stの追添積算量の時間推移を示した。

94

追添途中、65分、70分、80分、90分、120分、240分、300分の各時間で表7に示した量の反応液を反応器からサンプルングした。各反応液サンプルは呈色を確認後、直ちにメタノールを加えて反応を停止した。

65分のサンプルングはオレンジ色の呈色を示し、重合活性末端がブタジエンアニオン末端からCHDとStの両末端が混合した状態になったことを示していた。また70分から300分にかけて徐々に黄色味が強まったが、アニオン呈色は十分に残存しており、リビング性が高いことがわかった。

更に、反応停止前に、反応系からリビングポリマーを30g取り出して、事前に用意したアルゴン置換済み200cm³耐圧ガラス瓶（テフロン（登録商標）コート攪拌子を入れ、一昼夜120℃加熱乾燥後、可塑剤除去済みバイトンゴムで栓、王冠による打栓をおこない、真空ラインを用い2.67Paまで減圧、高純度アルゴンで置換を5回繰り返した耐圧ガラス瓶）に導入した。

その後、5dm³高圧反応器に1.42gのメタノールを反応器に加え反応を停止してポリマー溶液を得た。各反応液サンプル及び重合終了後のポリマー溶液を約30cm³採取し、シクロヘキサンで倍量に希釈後、500cm³のアセトンに注ぎ、激しく攪拌すること、で再沈精製を実施した。減圧濾過（口径0.2μmPTFEメンブラン）で濾別後、500cm³のアセトンで洗浄し、その後真空乾燥器で乾燥を

施し、ポリマー粉末を得た。乾燥後のポリマー粉末のGPC測定を実施し、各サンプリング時間での数平均分子量と重量平均分子量分布を求めた。反応終了後の数平均分子量は62660、重量平均分子量分布は1.43であった。

各サンプリング時における、組成を表7に示した。また実施例1、2同様にCHD転化率、St転化率、CHD/Stランダム高分子連鎖におけるCHD濃度（重量%）、全単量体転化率を各サンプリングに関して求めた。全単量体転化率とポリマー中のCHD濃度（重量%）の推移を見ると、重合初期から後期まで、実施例1、2同様にStおよびCHDが大差無く高分子鎖にとり込まれていることが判る。このことよりCHDとStのランダム構造が形成されていることが判る。また、開始剤の1成分であるDiliは2官能性であることから、得られた共重合体はブタジエン連鎖の両端にCHDとStのランダム高分子連鎖を有するトリブロック共重合体であることが理解できる。

次いで、乾燥窒素下で、メタノールを加え重合を停止させた上記のポリマー溶液1200gにシクロヘキサン1200gを加えて希釈し、5%パラジウム担持アルミナ粉末480g（平均粒子径40 μ m）（日本国エヌ・イー・ケムキャット社製）と混合後、5dm³高圧反応器に再度加えた。高純度窒素、次いで高純度水素で十分に内部ガスを置換し、反応器内圧を7.85MPaにした。その後、水素圧を保ちながら

ら、徐々に反応器内部温度を上昇させ180℃に到達後この温度で4時間反応を継続した。内部温度を40℃まで冷却後、窒素雰囲気下にて口径0.2 μ m PTFEメンブランを使用した加圧濾過器を用いて、5%パラジウムアルミナ粉体を除去した。この濾過後のポリマー溶液を全容積の4倍のアセトンに注ぎ込み、析出回収を実施した。濾別回収後、濾過後の上記ポリマー溶液と同容積の4倍のアセトンで洗浄後、真空乾燥器で乾燥し、残留溶媒を除去した。乾燥後のポリマー粉体の水素化率を測定したところBDの水素化率は100%、CHDの水素化率は99.5%、Stの水素化率は98%であった。

実施例1、2と同様に溶媒溶解性評価、並びに表面平滑性と耐衝撃性の評価を行った。いずれの評価結果も良好であった。結果を表9に示す。

実施例4

乾燥窒素雰囲気下にて、実施例2と同様にしてCHDとStとを重合させた後の反応液9600gとシクロヘキサン14400gに分散させたスポンジニッケル触媒（日本国日興り力（株）製 R-100、水中重量1200g）とを混合し、50dm³高圧反応器に加えた。高純度窒素、次いで高純度水素で十分に内部ガスを置換し、反応器内の圧力を7.85MPaにした。その後、水素圧を保ちながら、徐々

97

に反応器内部温度を上げ、 110°C に到達後この温度で4時間反応を継続した。内部温度を室温まで冷却後、窒素雰囲気下にて口径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ PTFEメンブランを使用した加圧濾過器を用いてスポンジニッケル触媒を除去し、透明なポリマ一溶液を得た。濾過後の高分子溶液を全容積の4倍のイソプロパノールに注ぎ込み、析出回収を実施した。濾別回収後、濾過後の上記ポリマ一溶液と同容積のイソプロパノールで洗浄後、 1000 dm^3 コニカル真空乾燥器で乾燥し、残留溶媒を除去した。CHDの水素化率は 96.1% 、Stの水素化率は 9.8% であった。このことから、水素化温度を適切に選択することで、主鎖もしくは側鎖の非共役2重結合を側鎖の芳香環に対して優先的に水素化可能なことが理解できる。

また水素化後の、ガラス転移温度は 187°C であった。

乾燥後のポリマ一 30 g （残存非共役2重結含量： $10.2\times 10^{-3}\text{ mol}$ ）を攪拌子の入ったコンデンサーと 200 cm^3 の滴下ロートを接続した 500 cm^3 三口フラスコに加えた。次いでアルゴンで三口フラスコ内部を十分に置換し、クロロホルムを 200 g 加え、スターラーにより攪拌し、ポリマ一を完全に溶解させた。次いで m-クロロ過安息香酸 （吸湿品、純度 $69\sim 75\%$ ）を 3.0 g （ 12.0×10^{-3} から $13.0\times 10^{-3}\text{ mol}$ に相当）を計量し 117 g のクロロホルムに溶解させた。このとき m-クロロ過安息香酸 に吸湿していた水分が分離したが、そのまま水分

98

を含めて上記の 200 cm^3 滴下ロートに加えた。

その後、反応系を氷冷し、30分かけて m-クロロ過安息香酸 のクロロホルム溶液を滴下した。分離した水分も併せて反応系に加えた。その後、反応系を 60°C に過熱し、2時間還流を実施後、加熱を停止した。

反応系が室温に戻ってから、 3000 cm^3 のメタノールに反応溶液を加え、再沈殿精製を実施した。析出高分子を減圧濾過（口径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ PTFEメンブラン）にて濾別回収し、更に、回収ポリマ一を 500 cm^3 のクロロホルムに再溶解し、再び 5000 cm^3 のメタノールで再沈殿精製を実施した。回収ポリマ一を室温にて減圧乾燥してエポキシ変性水素化環状ジエン系共重合体を得た。

乾燥後の回収ポリマ一のエポキシ化率は 100% であった。

またエポキシ変性後のガラス転移温度は 196.1°C であった。このことよりエポキシ変性によって耐熱性も向上することが確認された。

実施例1、2、3と同様に選択水素化ポリマ一、エポキシ変性ポリマ一の溶媒溶解性を評価し、フィルムを作成して表面平滑性と耐衝撃性を評価した。溶媒溶解性及び耐衝撃性のいずれの試験結果も良好であった。結果を表9に示す。

次いでエポキシ変性ポリマ一の硬化試験を実施した。まず該エポキシ変性ポリマ一 0.5 g を 30 cm^3 サンプル瓶に入れ、トルエン 2.0 g を加えて溶解し、更にトリフェニル

ホスフィン0.005g加えた。1, 2-シクロヘキサレンジカルボン酸無水物を試薬瓶ごとホットプレートで70℃に加熱して溶解し、吸湿の影響を受けないように手早く0.03gをサンプル瓶に加え、激しく攪拌して硬化性ポリマー組成物を得た。

その後、ガラス上にポリエチレンテレフタレート製フィルム（以後PETフィルムと称す。）を敷き、更にその上に設置した幅3cm×6cmの型枠に上記硬化性ポリマー組成物を流し込み、窒素雰囲気下、80℃の乾燥器に1時間いれて、予備乾燥を行い、その後130℃で6時間乾燥させることにより塗膜を得た。冷却後、PETフィルムより該塗膜を剥離し、真空乾燥器にて160℃で8時間乾燥を行い厚さ280μmのキャストフィルムを得た。

キャストフィルムの表面平滑性を目視で評価したところ極めて良好であった。また耐衝撃性試験を行ったところ、結果は良好であった。その後、キャストフィルムを裁断し、溶解性試験を実施した。結果としてシクロヘキサノール、トルエン中ではゲル状の不溶化物が残存し、架橋反応が進行したことが確認された。評価結果を表9に示す。

実施例5

実施例3で得られた、アルゴン置換済み200cm³耐圧ガラス瓶内に形成された、反応停止前のリビングポリマー溶

液30g（重合活性末端Li量： $0.27 \times 10^{-3} \text{mol}$ ）に31.0gの脱水シクロヘキサノールを加え、反応系を攪拌し、均一な希釈溶液とした。

次いで、25℃下で、メチルトリクロロシラン0.24g（ $1.57 \times 10^{-3} \text{mol}$ ）をシリンジに採取し、耐圧ガラス瓶に注入した。注入後、直ちに激しく攪拌をおこなった。反応系のアニオン呈色は消失し、メチルトリクロロシランが完全にアニオン末端と反応したことが確認できた。更に40℃のウォーターバスに耐圧ボトルを浸け、スターラーによる攪拌を30分間実施した。次いでシクロヘキサノールを加え希釈を行った後、実施例3と同様な方法により水素化を行った。

耐圧瓶の栓をあけ、口径0.2μmのPTFEメンブランを使用した高圧濾過器を用いて濾過を実施した。結果として、わずかにゲル状のポリマーが濾別された。濾過後、直ちにメタノールとアセトンとの混合物2000cm³（メタノール：200cm³）に濾過後溶液を加え、ポリマーを回収した。更に回収ポリマーを再び400cm³のシクロヘキサノールに溶解し、その後5000cm³のアセトンに再び注ぎ、再沈殿精製を実施して末端シラン変性ポリマーを回収した。回収した変性ポリマーは、室温にて減圧乾燥を実施して溶媒を取り除いた。

また、¹H-NMRからポリマーの両末端へ定量的にメチ

ルジメトキシシラン基が導入されていることが確認された。

実施例 1 と同様の方法で溶媒溶解性評価を実施した。さらに、ガラス上に PET フィルムを敷き、更にその上に設置した幅 $3\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ の型枠に該末端シラン変性ポリマーの溶液流し込んだ以外は実施例 1 と同様の方法でキャストフィルムを作成し、表面平滑性と耐衝撃性を評価した。いずれの評価結果も良好であった。結果を表 9 に示す。

次いで末端シラン変性品の硬化実験を実施した。まず該末端シラン変性ポリマー 0.5 g を、 30 cm^3 サンプル瓶に入れ、脱水トルエン 2.0 g を加えて溶解し、更にジラウリン酸ジ-n-ブチルすず 0.0005 g を加え、よく攪拌して硬化性組成物を得た。その後、ガラス板上に PET フィルムを敷き、更にその上に設置した幅 $3\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ の型枠に該硬化性組成物を流し込み、覆いをした上で 3 日間室温 (25°C) で乾燥させて塗膜を得た。その後、該塗膜を PET フィルムより剥離し、更に 23°C 、 65% 湿度の恒温恒温室で一ヶ月間養生をおこなった。その後 160°C で 8 時間乾燥を行い厚さ $280\text{ }\mu\text{m}$ のキャストフィルムを得た。

該キャストフィルムの表面平滑性を目視で評価したところ極めて良好であった。また耐衝撃性を実施例 1 と同様の方法で評価したところ、結果は良好であった。評価後、キャストフィルムを裁断し、溶解性試験を実施した。結果としてシクロヘキサン、トルエンへ中ではゲル状の不溶化物が残存し、

架橋反応が進行したことが確認された。評価結果を表 9 に示す。

比較例 6

NMR 構造解析用の比較サンプルとしてアニオン重合によりポリスチレン及びポリ CHD をそれぞれ合成した。合成方法を以下に具体的に説明する。

100 cm^3 耐圧ガラス瓶 2 本にそれぞれテフロンコート攪拌子を入れ、比較例 1 同様に打栓、減圧、高純度アルゴンで置換を 5 回繰り返し、内部を十分にアルゴンで置換した。

次いで 1 本目に 46.8 g のシクロヘキサン、 0.12 g のテトラヒドロフラン、更にスチレン 6.0 g を加え、良く混合した。室温下 (20°C) で攪拌しながら 1.06 規定 sec-BuLi 0.17 cm^3 を加え、重合を開始した。

反応系は直ちに赤紫色に呈色した。その後 25°C のウォーターバスに浸け、24 時間重合を続けた。反応系の呈色は全く変化せず、リビング性が高いことを確認し、その後 0.1 cm^3 のメタノールで重合を停止してポリマー (ポリスチレン) を得た。停止後反応系の一部をサンプリングし St の転化率を求めたところ、St の転化率は 100% であった。残りの反応液を 500 cm^3 のメタノールに加え、再沈後、更にメタノールで洗浄し、真空乾燥器で十分に乾燥させ、ポリマー粉体を得た。

このポリマー（ポリスチレン）粉体のGPC測定を実施したところ、数平均分子量34200、重量平均分子量分布1.06の単一ピークであった。実施例2と同様に、得られたポリマー（ポリスチレン）に関し、図10に $^1\text{H-NMR}$ チャート、図11に $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを示した。

次いで2本目の耐圧ガラス瓶に46.8gのシクロヘキサン、0.12gのテトラヒドロフラン、更に CHD 6.0gを加えた。室温下（20℃）で攪拌しながら1.06規定 sec-BuLi 0.17 cm^3 を加え、重合を開始し、その後25℃のウォーターバスに浸けた。反応系は直ちにレモンイエローに呈色したが、約20分後から反応系が白濁し始め、同時にアニオン呈色は激しく退色し、50分後にはシクロヘキサンに不溶解のゲル状の塊として、ポリマー（ポリ CHD ）がシクロヘキサン溶媒中に析出した。24時間後0.1 cm^3 のメタノールを加えた。更にシクロヘキサン溶媒中の未反応 CHD 量をガスクロマトグラフィーによって求めた。ポリマーを析出させる際に形成された下層（ポリマー）と上層（シクロヘキサン）において未反応の CHD 濃度が同一であるとの仮定に基づいて、 CHD 転化率を計算したところ55%であった。

上澄みシクロヘキサンを除いたあと、沈殿ポリマーを500 cm^3 のメタノールに加え、再沈精製を実施した。更にその後、メタノールで洗浄し、真空乾燥器で乾燥させてポリマ

ー（ポリ CHD ）粉体を得た。このポリマー粉体のGPC測定を実施したところ、数平均分子量13300、重量平均分子量分布1.89であった。

得られたポリ CHD に関して、図12に $^1\text{H-NMR}$ チャート、図13に $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを示した。

図6、8、10及び12の $^1\text{H-NMR}$ チャートを比較すると、比較例5のチャート図8は、図10に示されるポリスチレン、図12に示されるポリ CHD のチャートを重ねあわせると得られることが判る。一方、図6に示される実施例2のチャートは6.4から7.4 ppm の範囲に示されるポリスチレン側鎖に由来するプロトンが他のチャートとは明らかに異なることが判る。

また図7、9、11、13の $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを比較すると、実施例2の図7では50 ppm に CHD とスチレンの結合によるピークが観察される。これらのピークは図11に示されるポリスチレン、図13に示されるポリ CHD のチャートには全く存在しない。またブロック構造である比較例5のチャート図9には50 ppm のピークは存在するが、その存在確率は実施例2の図7に示される50 ppm ピークよりも明らかに低い。

これらの事実から比較例5は明らかにブロックポリマーであることが判る。同時に実施例2は、ガスクロマトグラフィーから求めた重合中の組成推移、およびアニオン呈色観察を

105

含めて考えるとランダムコポリマーであることが明らかである。

実施例 6

実施例 1 で得られた水素化ポリマー（水素化環状共役ジエン系共重合体）を用いて小型射出成形機（MP-2015：日本国ケミックス・M・ジャパン（株）製）を用いて厚み 3 mm のシートを作成した。射出成形条件は、シリンダー温度：300℃、金型温度 118℃、射出時間：15 秒、冷却時間：15 秒とした。得られたシートを用いて、比重、全光線透過率、曲げ強度、曲げ弾性率、鉛筆硬度、ガラス転移温度、熱変形温度を測定した。これらの測定方法、及びその測定結果を表 10 に示す。

実施例 7

実施例 1 と同様な方法で、水素化環状共役ジエン系共重合体を製造した後、溶媒キャスト法で厚さ 100 μm のフィルムを作成した。このフィルムを温度 190℃、圧力 10 MPa でエンボス加工を行い、長さ 40 mm、幅 100 μm 、深さ 40 μm の流路を形成し下部基板を作成した。上部基板として厚さ 0.03 mm の PET フィルムを用い、接着層として厚さ 0.03 mm の PE フィルムを用いて、接着層を挟んで上部基板と下部基板を積層し、温

106

度 120℃、圧力 1 MPa で熱圧着してマイクロチップを得た。上記の方法で電気浸透流を測定した結果、

5. $11 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ の値を示した。

表 1

(実施例 1 における重合反応及びその結果)

	目的 処方	0 分	5 分	10 分	20 分	30 分	60 分	120 分	240 分
CHDA (g)	305	346	346	339	332	325	318	311	304
シロハキサン (g)	1940	2219	2219	2174	2130	2086	2042	1997	1952
0.82N DiLi (g)	26.10	31.5	31.5	30.91	30.28	29.65	29.02	28.38	27.75
CHD (g)	530	600	600	588	576	564	552	540	528
33%St (g)	265	45	91	147	216	235	260	264	264
総重量 (g)	3068	3242	3288	3280	3285	3240	3201	3141	3078
総容積 (c m ³)	3758	4017	4075	4066	4072	4017	3969	3895	3817
MeOH (g)	1.40	—	—	—	—	—	—	—	1.39
c m ³	1.77	—	—	—	—	—	—	—	1.76
サンプリング量 (g)	—	0	66	67	68	69	70	70	—
系内残存率	—	100%	98.0%	98.0%	97.9%	97.9%	97.8%	97.8%	—
CHD 転化率	—	0%	2.9%	9.9%	33.0%	61.8%	89.6%	98.4%	99.7%
St 転化率	—	0%	28.3%	39.6%	84.8%	97.3%	98.7%	99.8%	99.5%
全単量体転化率	—	0.0%	3.7%	11.3%	37.3%	64.5%	90.0%	98.3%	99.7%
ホリマ-中 CHD 濃度 (wt%)	—	—	67%	75%	76%	82%	85%	86%	86%
Mn	—	5507	9092	31673	44085	56595	62025	63603	
Mw/Mn	—	2.87	2.70	1.63	1.65	1.73	1.76	1.81	

(実施例 1 における 33%St 追添積算値

表 2

及び反応器内温度の時間推移)

時間	33%St 量 (g)		内温 ℃	時間	33%St 量 (g)		内温 ℃	時間	33%St 量 (g)		内温 ℃
	追添 量	積算 量			追添 量	積算 量			追添 量	積算 量	
0	45	45	21.1	26	3	237	36.5	52	0	266	37.4
1	0	45	21.6	27	3	240	36.4	53	1	267	↑
2	0	45	21.7	28	2	242	36.2	54	1	268	↑
3	24	69	21.8	29	2	244	36.0	55	0	268	↑
4	21	90	22.0	30	0	244	36.2	56	1	269	37.3
5	1	91	22.1	31	0	244	36.6	57	1	270	37.2
6	18	109	22.2	32	1	245	36.9	58	2	272	37.1
7	7	116	22.4	33	1	246	37.0	59	2	274	↑
8	14	130	23.4	34	3	249	37.2	60	0	274	37.0
9	19	149	24.4	35	2	251	37.3	90	6	280	39.8
10	0	149	25.4	36	1	252	37.5	120	4	284	39.4
11	6	155	26.4	37	1	253	37.6	150	6	290	39.0
12	13	168	27.0	38	0	253	37.7	240			39.1
13	11	179	27.8	39	1	254	37.8				
14	8	187	28.4	40	0	254	↑				
15	7	194	29.1	41	1	255	↑				
16	10	204	29.6	42	1	256	37.9				
17	4	208	30.1	43	0	256	↑				
18	7	215	30.6	44	1	257	↑				
19	6	221	31.0	45	1	258	37.8				
20	0	221	31.9	46	0	258	↑				
21	4	225	32.9	47	1	259	37.7				
22	1	226	34.0	48	0	259	↑				
23	3	229	35.0	49	3	262	37.6				
24	2	231	35.7	50	3	265	37.5				
25	3	234	36.3	51	1	266	37.5				

注) ↑ は上と同じ値であることを示す。

表 3

(実施例 2 における重合反応及びその結果)

	目標 処方	0 分	5 分	10 分	20 分	32 分	61 分	120 分	240 分
CHDA (g)	4470	4608	4608	4585	4562	4539	4516	4493	4470
シクロヘキサン (g)	17732	18278	18278	18187	18208	18117	18207	18115	18207
2.34N NBL (g)	74.63	76.9	76.9	76.54	76.16	75.78	75.39	75.01	74.63
CHD (g)	6520	6720	6720	6686	6653	6619	6586	6552	6519
33%St (g)	8470	1309	2621	4347	6483	7167	8131	8514	8471
総重量 (g)	37285	30992	32304	33881	35982	36518	37516	37750	37753
総容積 (cm ³)	45862	47249	39609	41584	44217	44891	46148	46444	46458
MeOH (g)	11.50	—	—	—	—	—	—	—	11.85
c m s	14.55	—	—	—	—	—	—	—	15.00
ゲル・リンク・量 (g)	—	0	162	170	181	185	190	192	—
系内残存率	—	100%	99.5%	99.5%	99.5%	99.5%	99.5%	99.5%	—
CHD 転化率	—	0%	22.5%	54.1%	89.1%	95.3%	96.7%	98.9%	99.7%
St 転化率	—	0%	75.5%	94.1%	98.5%	99.2%	98.4%	99.5%	100.0%
全単量体転 化率	—	0%	22.5%	52.0%	84.5%	91.5%	95.8%	99.1%	99.8%
ポリア・中 CHD 濃度 (wt%)	—	0%	70%	73%	74%	73%	71%	70%	70%
Mn		11784	24948	39341	42558	45734	48241	49866	
Mw/Mn		1.37	1.42	1.67	1.83	1.94	2.09	2.14	

表 4

(実施例 2 における 33%St 追添積算値

及び反応器内温度の時間推移)

時間	33%St 量 (g)		内温 ℃	時間 min	33%St 量 (g)		内温 ℃	時間 min	33%St 量 (g)		内温 ℃
	追添 量	積算 量			追添 量	積算 量			追添 量	積算 量	
0	1309	1309	21.0	26	104	7085	44.0	57	39	8235	36.0
1	0	1309	21.0	27	77	7162	↑	61	0	8235	↑
2	0	1309	—	28	73	7235	↑	65	36	8271	38.0
3	713	2022	—	29	0	7235	↑	85	179	8450	41.0
4	599	2621	25.0	30	0	7235	41.0	110	209	8659	40.0
5	0	2621	27.0	31	0	7235	↑				
6	419	3040	—	32	0	7235	40.0				
7	601	3641	—	33	14	7249	↑				
8	368	4009	33.0	34	41	7290	↑				
9	351	4360	36.0	35	45	7335	38.0				
10	0	4360	—	36	52	7387	↑				
11	345	4705	—	37	52	7439	37.0				
12	229	4934	42.0	38	54	7493	↑				
13	276	5210	—	39	53	7546	↑				
14	301	5511	—	40	47	7593	↑				
15	290	5801	46.3	42	73	7666	34.0				
16	189	5990	—	43	39	7705	↑				
17	168	6158	—	45	73	7778	33.0				
18	192	6350	—	49	147	7925	32.0				
19	168	6518	49.0	50	38	7963	↑				
20	0	6518	—	51	38	8001	↑				
21	0	6518	49.0	52	38	8039	↑				
22	193	6711	48.0	53	39	8078	↑				
23	80	6791	—	54	39	8117	34				
24	84	6875	—	55	39	8156	↑				
25	106	6981	—	56	40	8196	↑				

注) ↑は上と同じ値であることを示す。－は未測定であることを示す。

表 5

(比較例 1 における重合反応及びその結果)

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
重合時間 (分)	2.5	5	10	20	40	80
ベンゼン (g)	18.52	18.56	17.80	18.65	19.18	18.93
St (g)	3.50	3.51	3.45	3.45	3.45	3.49
CHD (g)	1.51	1.50	1.52	1.48	1.54	1.54
1 N sec-BuLi (c m ³)	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
1M s-BuOH (c m ³)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
CHD 転化率	14.3%	18.3%	20.8%	22.8%	27.3%	31.4%
St 転化率	6.1%	12.8%	15.9%	21.3%	23.1%	26.1%
全単量体転化率	8.6%	14.4%	17.4%	21.7%	24.4%	27.7%
ポリア-中 CHD 濃度 (wt%)	50.2%	37.8%	36.6%	31.4%	34.6%	34.7%
Mn	3752	7489	12448	16756	17054	16989
Mw/Mn	1.41	1.50	1.79	2.03	2.25	2.55

表 6

(比較例 2 における重合反応及びその結果)

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
重合時間 (分)	2.5	5	10	20	40	80
ベンゼン (g)	19.62	20.47	20.18	19.40	21.04	18.95
St (g)	1.50	1.64	1.62	1.61	1.62	1.55
CHD (g)	3.42	3.43	3.43	3.43	3.37	3.47
1 N sec-BuLi (c m ³)	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150	0.150
1M s-BuOH/ (c m ³)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
CHD 転化率	4.0%	6.1%	10.0%	11.7%	21.4%	21.6%
St 転化率	11.0%	10.9%	18.4%	19.5%	29.1%	29.9%
全単量体転化率	6.2%	7.7%	12.7%	14.2%	23.9%	24.2%
ポリア-中 CHD 濃度 (wt%)	45.5%	53.8%	53.5%	56.0%	60.5%	61.8%
Mn	1789	3653	6373	11264	12389	11135
Mw/Mn	1.44	1.44	1.55	1.94	2.13	2.53

表 7

(実施例 3 における重合反応及びその結果)

	目標 処方	50 分	60 分	65 分	70 分	80 分	90 分	120 分	180 分	300 分
CHDA (g)	305	365	356	348	341	333	326	320	313	306
シクロヘキサン (g)	1689	2016	1968	1920	1881	1842	1803	1767	1727	1688
(g)										
0.82N DILi (g)	26.10	31.0	30.3	29.53	28.93	28.32	27.73	27.16	26.56	25.96
33%BD (g)	374	447	436	426	417	408	400	392	383	374
CHD (g)	424	0	0	482	472	462	453	443	434	424
33%St (g)	212	0	0	74	118	171	194	207	212	212
総重量 (g)	3032	2860	2792	3280	3259	3246	3205	3157	3096	3031
総容積 (c m ³)	3761	3568	3532	4113	4087	4071	4019	3959	3883	3801
MeOH (g)	1.40	-	-	-	-	-	-	-	-	1.42
c m ³	1.77	-	-	-	-	-	-	-	-	1.80
サンプリング量 (g)	-	68	68	68	69	68	65	70	70	71
系内残存率	-	98%	97.6%	98.0%	97.9%	97.9%	98.0%	97.8%	97.7%	97.7%
Bd 転化率	-	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
CHD 転化率	-	0%	0%	3.4%	11.2%	38.2%	63.1%	90.0%	98.0%	99.7%
St 転化率	-	0%	0%	26.9%	38.5%	85.6%	96.9%	98.0%	99.5%	99.8%
St 追添率	-	0%	0%	30.7%	49.8%	74.1%	86.0%	93.7%	97.8%	100.0%
対全 St 転化率	-	0%	0%	8.3%	19.2%	63.4%	83.3%	91.8%	97.3%	99.8%
全単量体転化率	-	0%	0%	4.1%	12.3%	41.8%	66.0%	90.3%	97.9%	99.7%
CHD/St ランダム構 造部 CHD 濃度 (wt%)	-	-	-	71%	78%	78%	82%	86%	86%	86%
Mn	-	13910	-	14528	15505	31298	43211	58100	60984	62660
Mw/Mn	-	1.10	-	2.42	2.23	1.65	1.51	1.47	1.47	1.43

表 8

(実施例 3 における 33%St 追添積算値

及び反応器内温度の時間推移)

時間 min	33%St量 (g)		内温 ℃	33%St量 (g)		内温 ℃	33%St量 (g)		時間 min	33%St量 (g)		内温 ℃
	追添量	積算量		追添量	積算量		追添量	積算量		追添量	積算量	
60	64	65	20.5	171	172	33.2	112	194	↑	-	-	-
61	↑	↑	21.0	173	175	33.9	113	195	↑	-	-	-
62	↑	↑	21.2	175	178	34.4	114	↑	↑	-	-	-
63	79	79	21.6	177	182	34.4	115	196	196	38.5	38.5	38.5
64	83	83	21.8	↑	↑	35.3	116	197	197	↑	↑	↑
65	87	86	22.0	178	↑	35.7	117	↑	198	↑	↑	↑
66	91	91	22.2	179	↑	35.9	118	198	↑	-	-	-
67	95	95	22.5	180	↑	36.1	119	199	↑	-	-	-
68	99	99	22.9	181	↑	36.3	120	↑	↑	-	-	-
69	106	105	23.6	182	↑	36.4	150	204	204	38.5	38.5	38.5
70	↑	↑	24.3	183	183	36.5	180	208	207	38.7	38.7	38.7
71	118	116	25.1	184	184	36.6	210	212	212	↑	↑	↑
72	124	120	25.8	185	185	36.5	300	↑	↑	39.0	39.0	39.0
73	130	128	26.5	185	↑	36.6						
74	136	136	26.8	186	186	36.5						
75	141	141	27.5	187	187	36.4						
76	146	146	28.0	↑	188	36.6						
77	151	151	28.5	188	189	36.8						
78	155	154	28.9	189	190	↑						
79	159	156	29.4	↑	↑	37.3						
80	↑	↑	30.1	190	↑	↑						
81	161	159	30.5	191	191	↑						
82	163	161	31.0	↑	192	-						
83	165	164	31.6	192	193	-						
84	167	167	32.0	193	194	-						
85	169	170	32.5	↑	195	-						

注) ↑は上と同じ値であることを示す。-は未測定であることを示す。

表 9

実験 No	重合体組成				重合体の溶解性				成膜フィルムの特 性		水素化率		水素化後の溶解性				成膜フィルムの 特性		各種塑性反応率		硬化前の溶解性		硬化前成膜フィル ムの特 性		硬化後の溶解性		成膜フィルムの 硬化後特性			
	CHD	St	BD	数平均分子重	シクロヘキサ ン	トルエン	フェリ ン	クロホルム	表面平滑性	耐腐蝕性	CHD部水素化率	St部水素化率	シクロヘキサ ン	トルエン	フェリ ン	クロホルム	表面平滑性	耐腐蝕性	エポキシ化反応率	未溶シラ ン塑性率	シクロヘキサ ン	トルエン	表面平滑性	耐腐蝕性	シクロヘキサ ン	トルエン	表面平滑性	耐腐蝕性		
実施例 1	86%	14%	0%	63600	△	○	○	○	○	良好	98.2%	99.7%	98.6%	○	○	○	△	良好	良好	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
実施例 2	69%	11%	20%	62660	○	○	○	○	○	良好	99.5%	99.8%	9.8%	○	○	○	○	良好	良好	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
実施例 3	70%	30%	0%	49900	△	○	○	○	○	良好	96.1%	—	—	○	○	○	○	良好	良好	100% ¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
実施例 4	69%	11%	20%	62660	○	○	○	○	○	良好	—	—	—	○	○	○	○	良好	良好	100% ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較例 5	35%	65%	0%	12500	○	○	○	○	○	良好	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較例 1	62%	38%	0%	10000	○	○	○	○	○	良好	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較例 2	100%	0%	0%	40000	×	×	×	×	×	良好	98.0%	—	—	×	×	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 3	69%	31%	0%	31000	×	×	×	×	×	良好	98.0%	97.5%	—	×	×	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 4	32%	68%	0%	39100	×	×	×	×	×	良好	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表 9 の注：

- 1) 水素化ポリマー中の残存 2 重結合 3.9 % に対する反応率である。
- 2) 重合活性 Li 末端の反応率である。

表 10

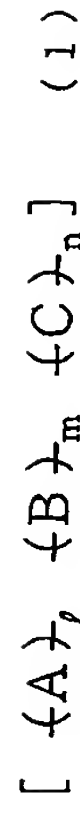
項目	単位	測定方法	実施例 6
比重		ASTM D792	1.00
全光線透過率	%	ASTM D1003	≥ 90
曲げ強度	M P a	ASTM D790	85
曲げ弾性率	M P a	ASTM D790	2450
鉛筆硬度		JIS K5401	H
ガラス転移温度	℃	DSC	190
熱変形温度	℃	ASTM D648	193

産業上の利用可能性

本発明の環状共役ジエン系共重合体は、優れた耐熱性、透明性、非吸湿性、耐薬品性および優れた成形加工性を有する。また、本発明の環状共役ジエン系共重合体を水素化／変性処理、水素化／架橋処理などの処理に付すことによって得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体や架橋水素化環状共役ジエン系共重合体は、他の材料との接着性、耐溶性、耐傷つき性等の特性が改良された高機能樹脂として極めて有用である。

請求の範囲

1. 下記式(1)で表される高分子主鎖を有する環状共役ジエン系共重合体。



(上記式中、A、B、Cは高分子主鎖を構成する単量体単位を表し、A、B、Cはどの順序に配列されていてもよい。

ℓ、m、nは、単量体単位A、B、Cの全重量に対する単量体単位A、B、Cそれぞれのwt%を表す。

各Aは、環状共役ジエン系単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

各Bは、α位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

各Cは、単量体単位Aと単量体単位Bを得るのに用いた単量体以外であり且つ単量体単位Aと単量体単位Bを得るのに用いた単量体の少なくとも1つと共重合可能である単量体に由来する単量体単位類よりなる群から独立的に選択される単量体単位である。

該環状共役ジエン系共重合体は側鎖を有する。

ℓ、m、nは以下の関係を満足する。

119

$$\ell + m + n = 100,$$

$$0, 1 \leq \ell / m \leq 9, \text{ 及び}$$

$$0 \leq n \leq 90 \text{ である。}$$

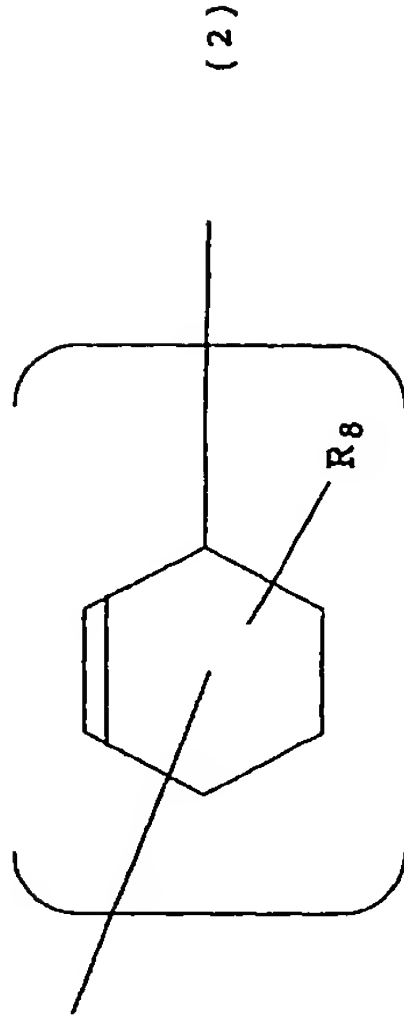
但し、該単量体単位 A の全部は該単量体単位 B と、A/B ランダム構造をとる 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖を形成しており、

A/B ランダム構造をとる該 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖は、数平均分子量が 20000 以上、50000 以下である高分子連鎖を少なくとも 1 個含んでおり、且つ、数平均分子量が 50000 を超える高分子連鎖を含まない。

2. A/B ランダム構造をとる該 1 個又は 2 個以上の高分子連鎖が、数平均分子量が 30000 より大きく 50000 以下である高分子連鎖を少なくとも 1 個含むことを特徴とする請求項 1 に記載の環状共役ジエン系共重合体。

3. 該単量体単位 A が、下記式 (2) によって独立的に表される単位類よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の環状共役ジエン系単量体単位である請求項 1 又は 2 に記載の環状共役ジエン系共重合体。

120



上記式中、各 R は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 の不飽和脂肪族炭化水素基、炭素数 5 ~ 20 のアリール基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 4 ~ 20 のシクロジエニル基、又は 5 ~ 10 員環であって少なくとも 1 個の窒素、酸素又は硫黄をヘテロ原子として含む複素環基を表す。

4. 請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化して得られる水素化環状共役ジエン系共重合体。

5. 部分的に水素化された、請求項 4 に記載の水素化環状共役ジエン系共重合体。

6. 請求項 5 に記載の部分水素化環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方に存在する非共役二重結合を部分的に又は完全に変性して得られる変性水素化環状

121

共役ジエン系共重合体。

7. 該変性が、酸化によるエポキシ変性及びヒドロシリル化によるシラン変性よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項6に記載の変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

8. 請求項1～3のいずれかに記載の環状共役ジエン系共重合体を変性／水素化処理に付すことによって得られる変性水素化環状共役ジエン系共重合体であって、

該変性／水素化処理が下記の工程を包含することを特徴とする変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なく

とも一方に存在する非共役二重結合の部分的又は完全な変性、

及び

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖の少なくとも1

つの末端の変性

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性を行って、変性環状共役ジエン系共重合体を得、そして

該変性環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なくとも一方を部分的に又は完全に水素化して、変性水素化環状共役ジエン系共重合体を得る。

9. 環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖と側鎖の少なく

122

とも一方に存在する非共役二重結合の該部分的又は完全な変性が、酸化によるエポキシ変性及びヒドロシリル化によるシラン変性よりなる群から選ばれる変性であり、

環状共役ジエン系共重合体の高分子主鎖の少なくとも1つの末端の該変性が、リビングアニオン重合で得られる環状共役ジエン系共重合体の重合活性末端へのシリル基導入反応によるシラン変性である

ことを特徴とする請求項8に記載の変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

10. 請求項4に記載の水素化環状共役ジエン系共重合体を架橋して得られる架橋水素化環状共役ジエン系共重合体。

11. 請求項6又は7に記載の変性水素化環状共役ジエン系共重合体を架橋して得られる架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

12. 請求項8又は9に記載の変性水素化環状共役ジエン系共重合体を架橋して得られる架橋変性水素化環状共役ジエン系共重合体。

13. 請求項4に記載の水素化環状共役ジエン系共重合体を成形して得られる成形体。

14. 請求項13に記載の成形体を包含するマイクロチップ。

15. 請求項1又は2に記載の環状共役ジエン系共重合体を製造するための方法であって、環状共役ジエン系単量体と α 位に水素を有するビニル芳香族系単量体とを炭化水素化合物溶媒中で重合開始剤の存在下に反応させる工程を包含し、

該重合開始剤が、

周期表のI族の金属元素を含む有機金属化合物と、

下記式(3)で表されるエーテル化合物

を包含することとを特徴とする方法。

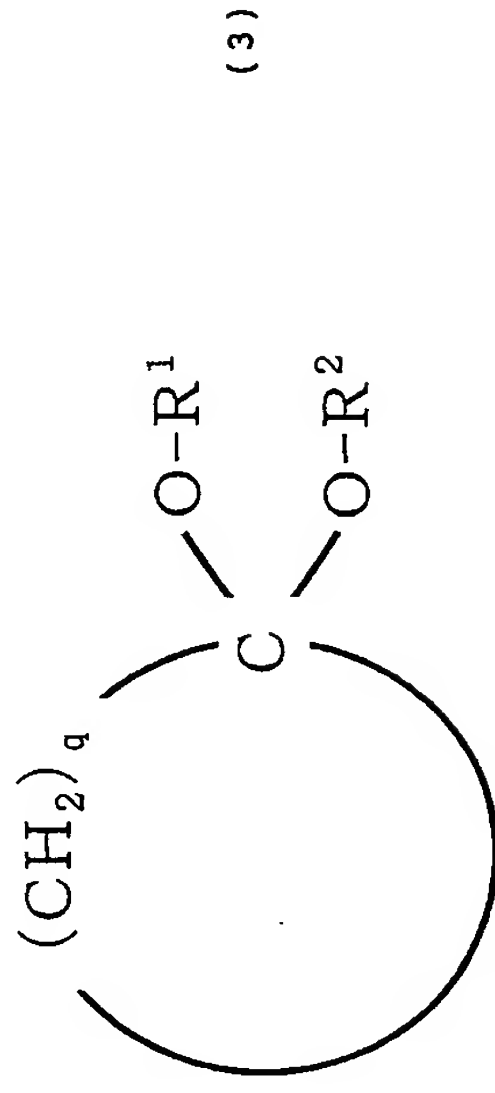


Fig. 2

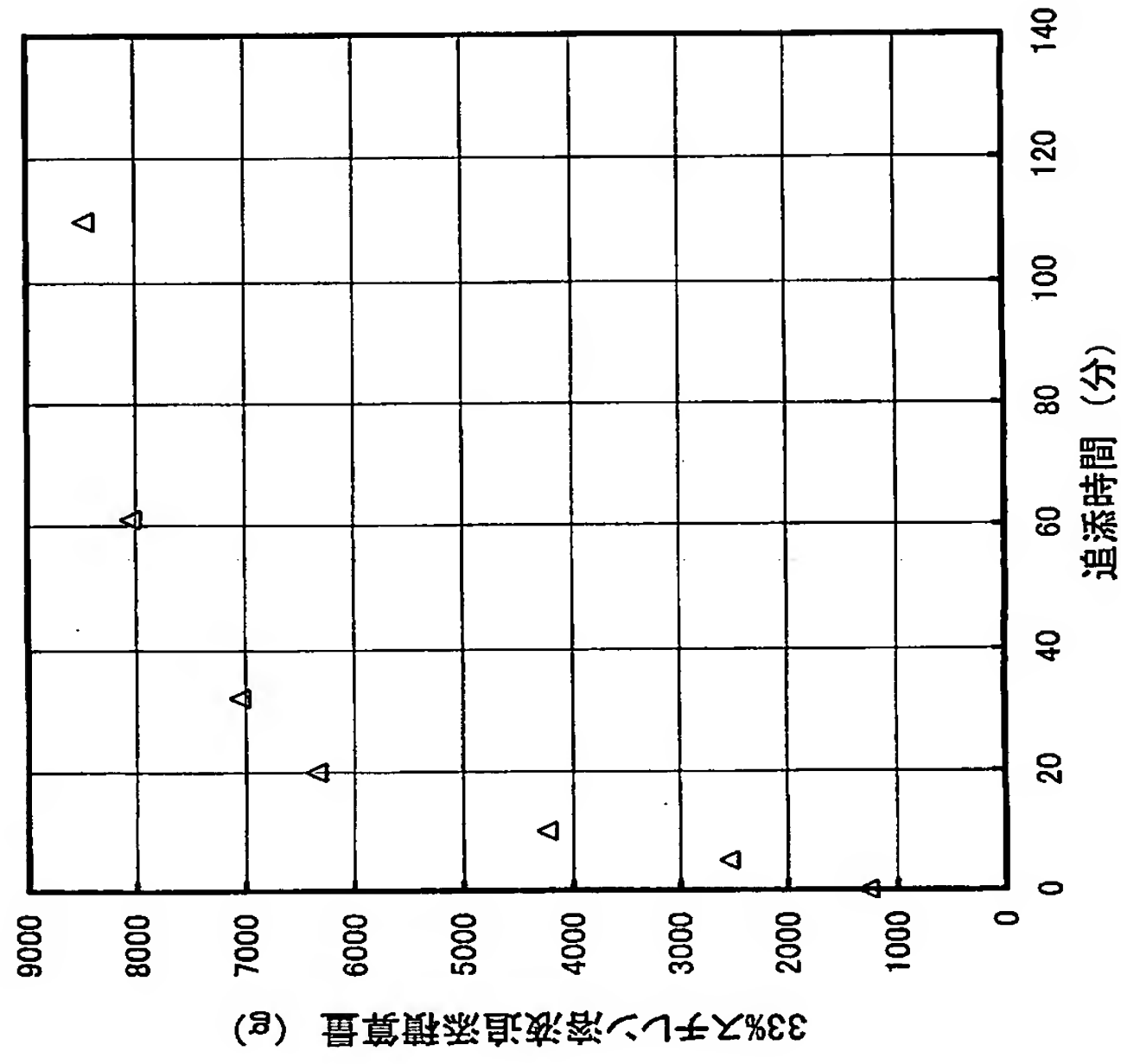


Fig. 3

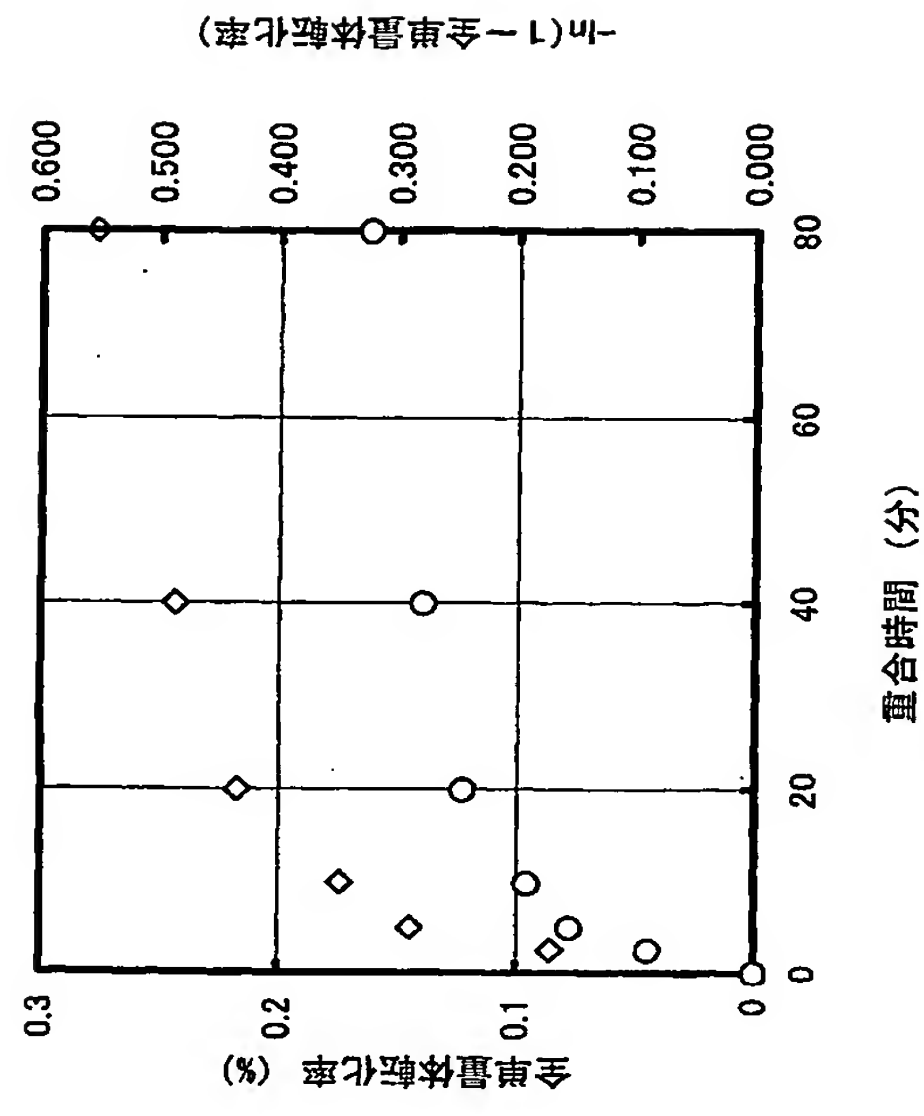


Fig. 4

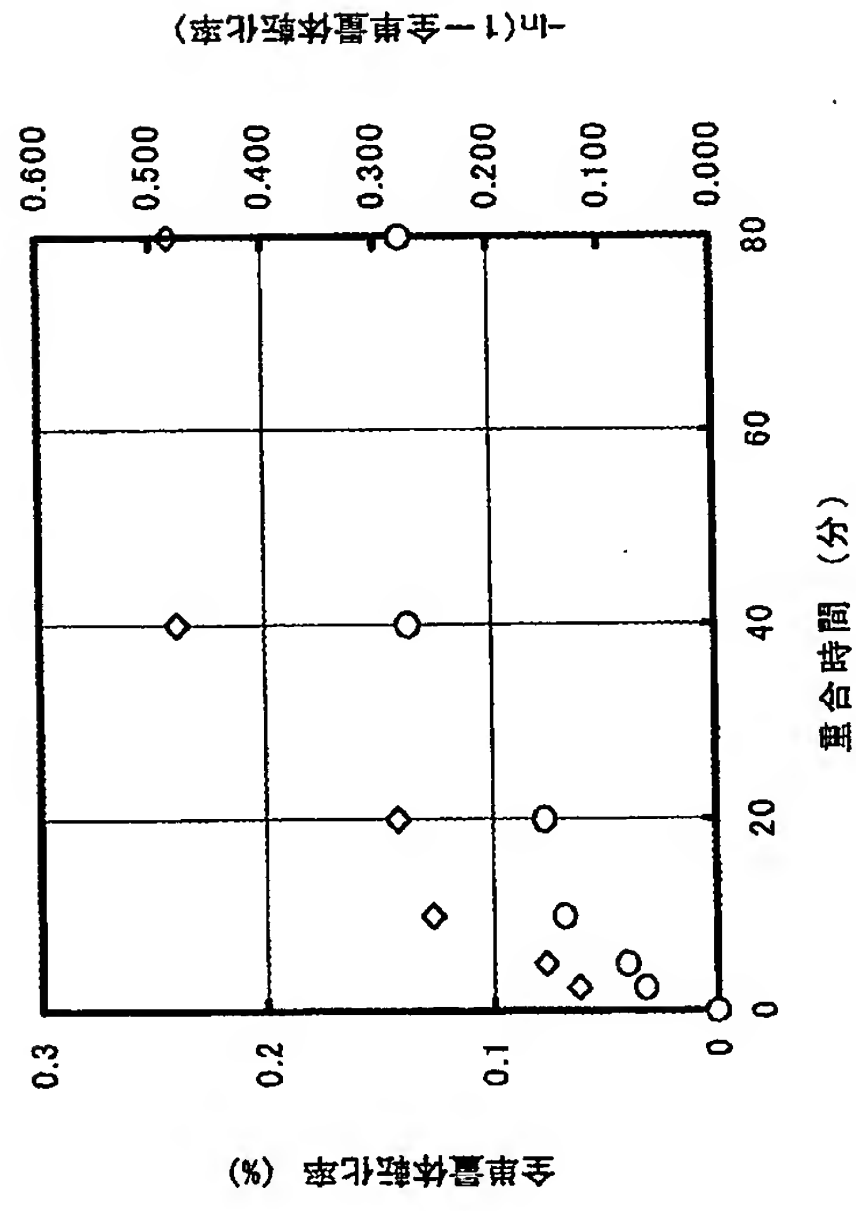
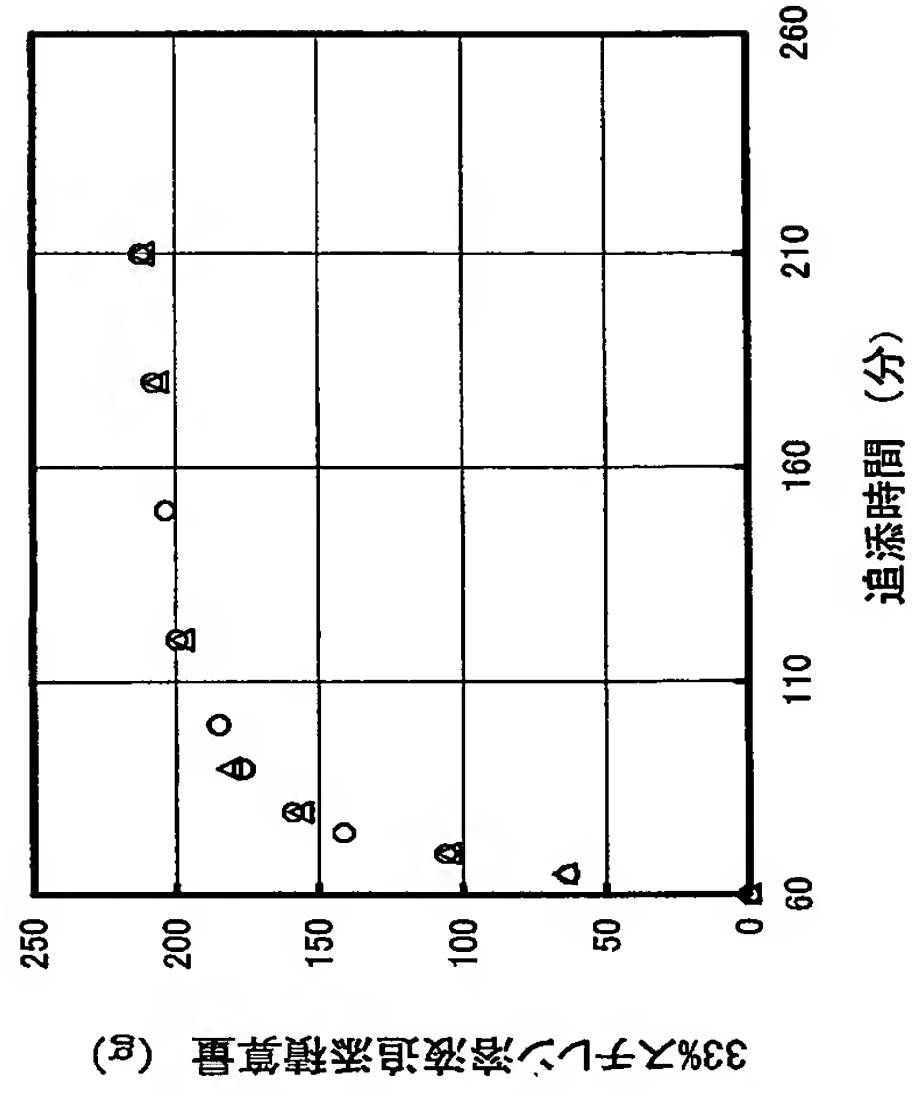


Fig. 5



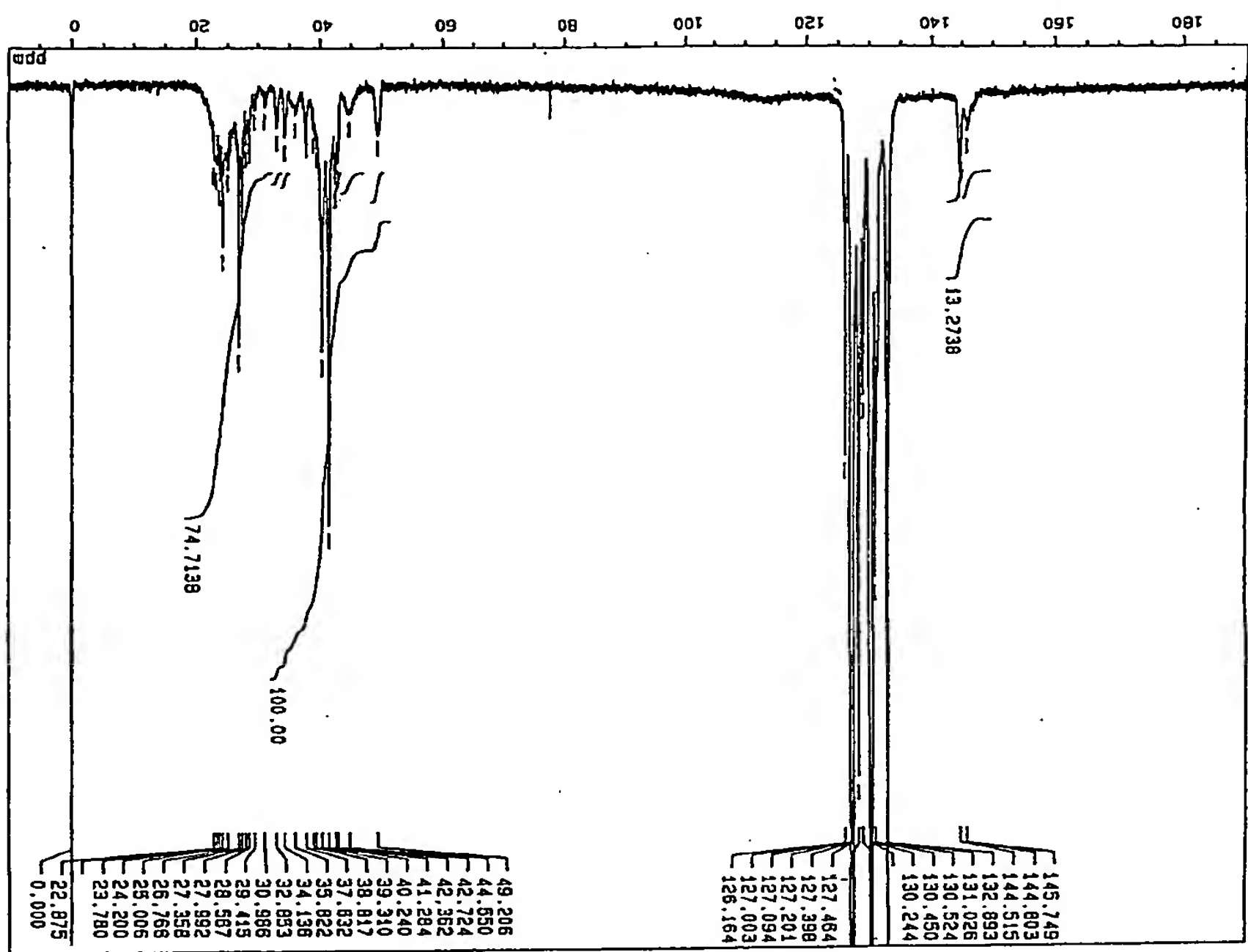


Fig. 7

713

PCT/JP02/08315

WO 03/016365

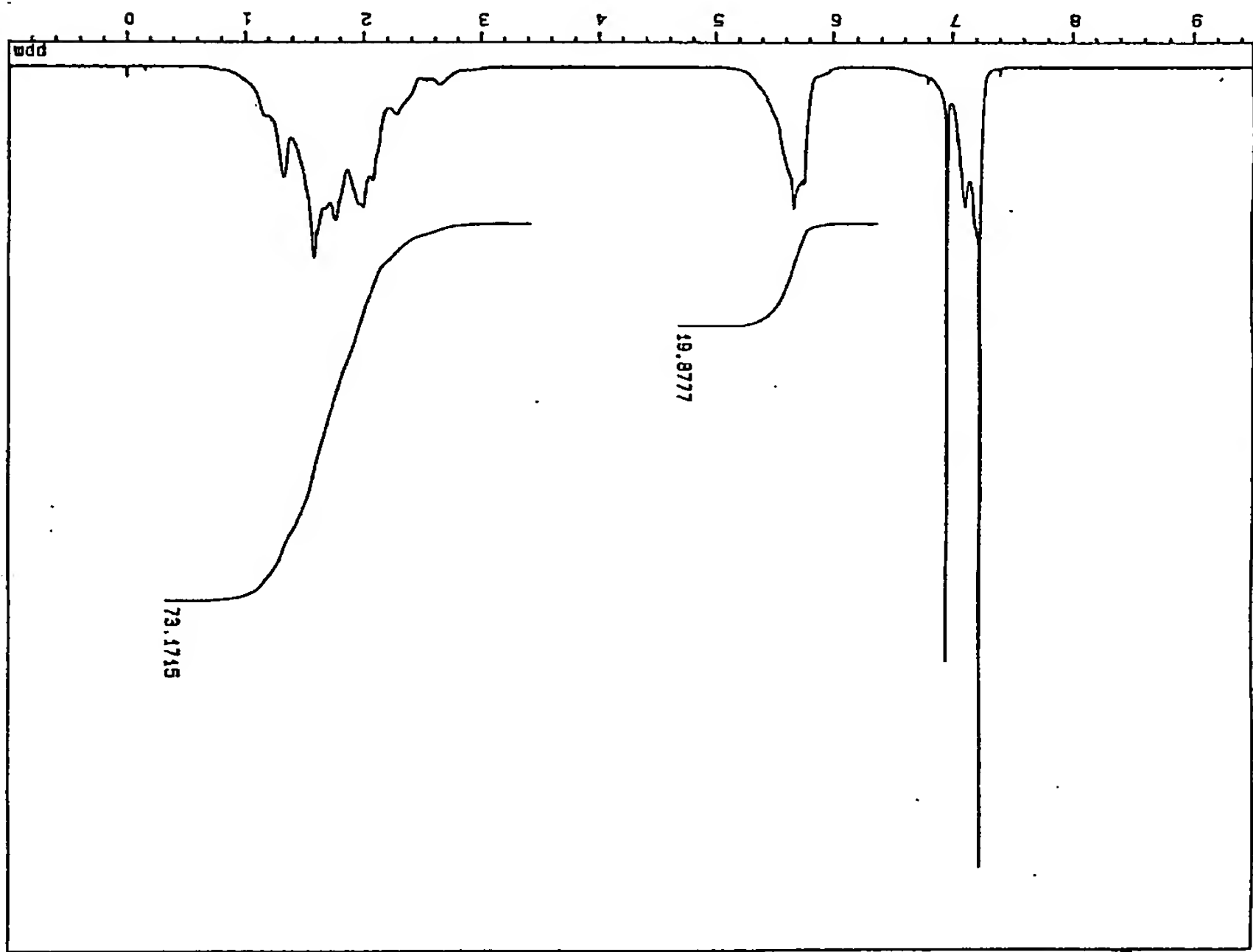


Fig. 6

619

PCT/JP02/08315

WO 03/016365

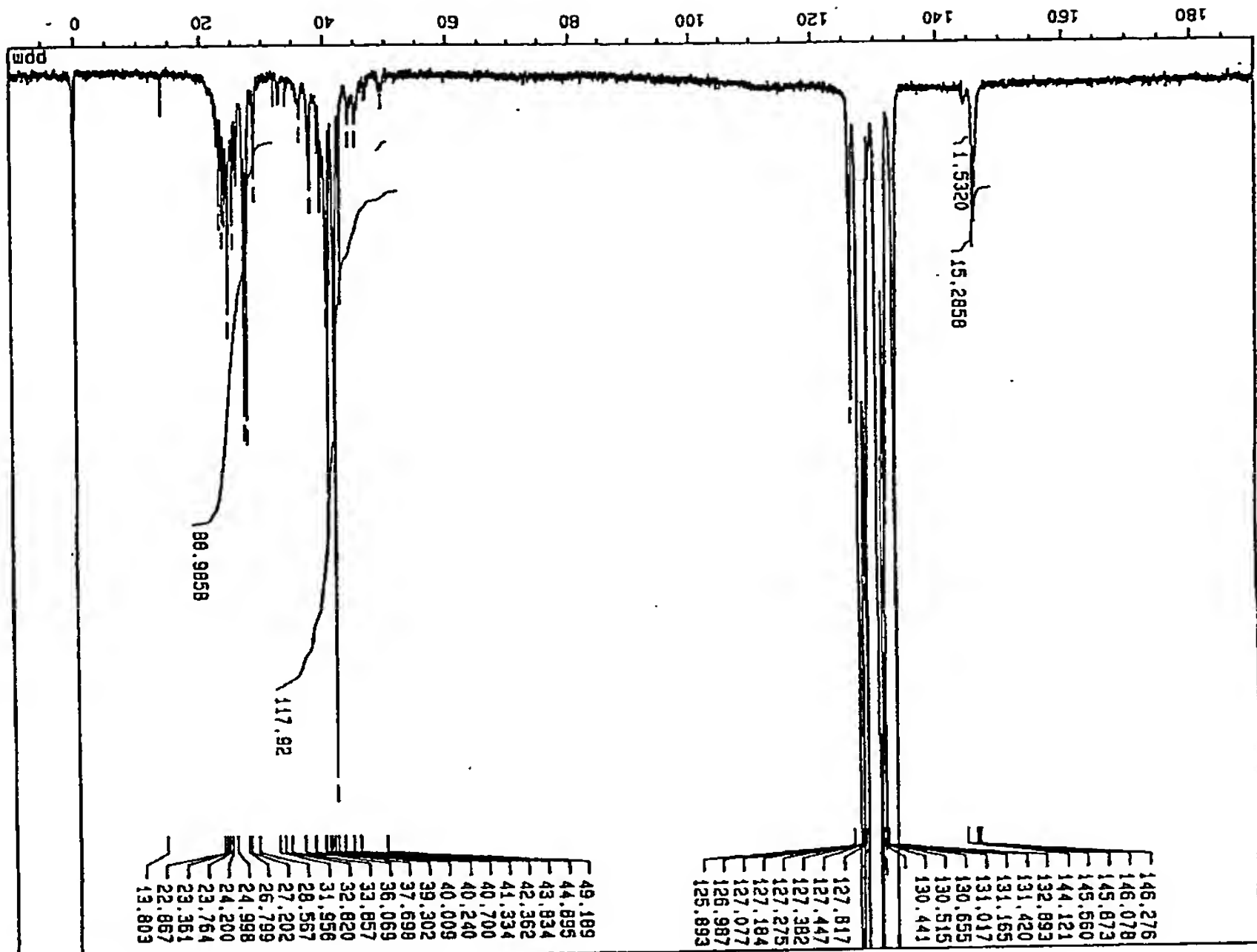


Fig. 9

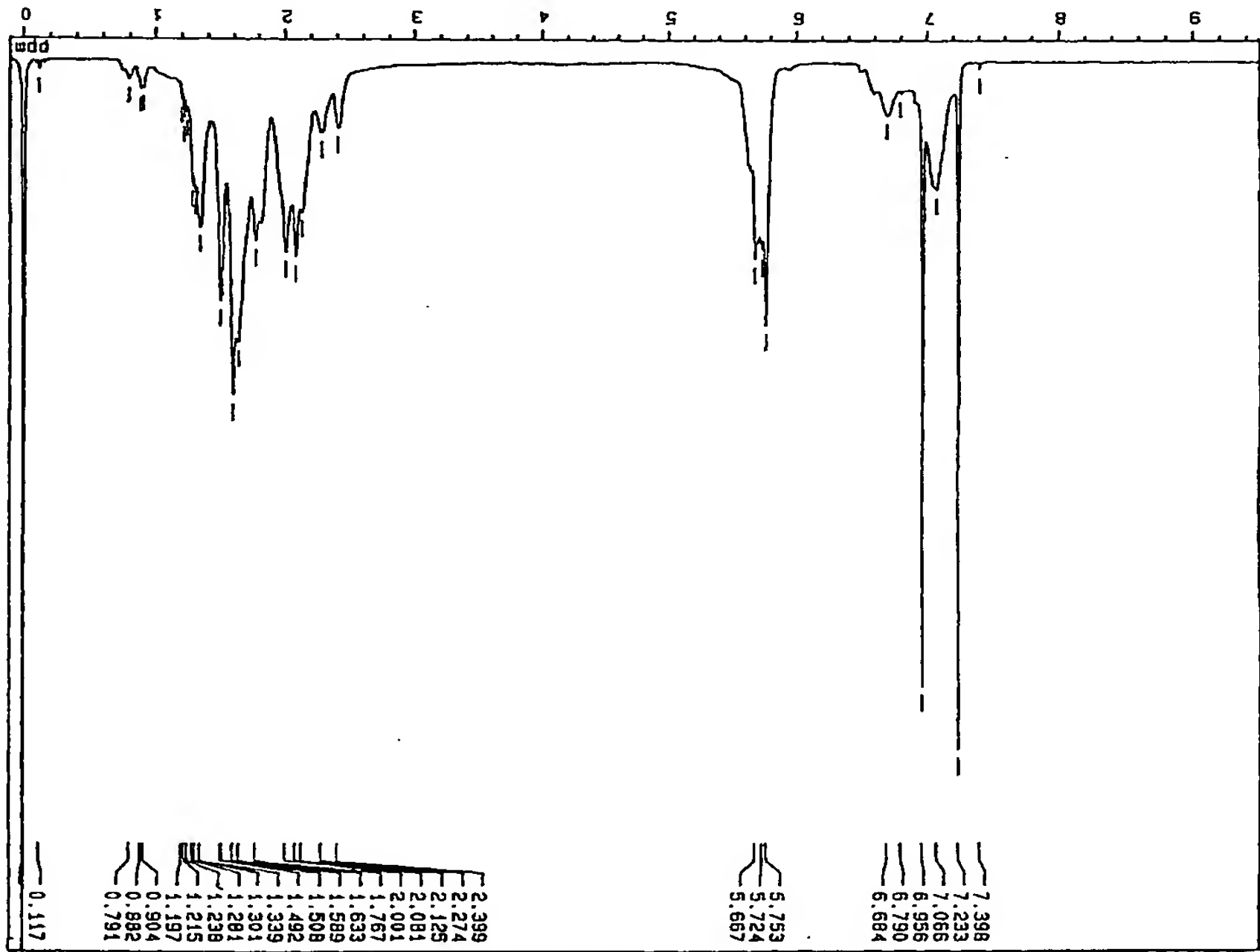


Fig. 8

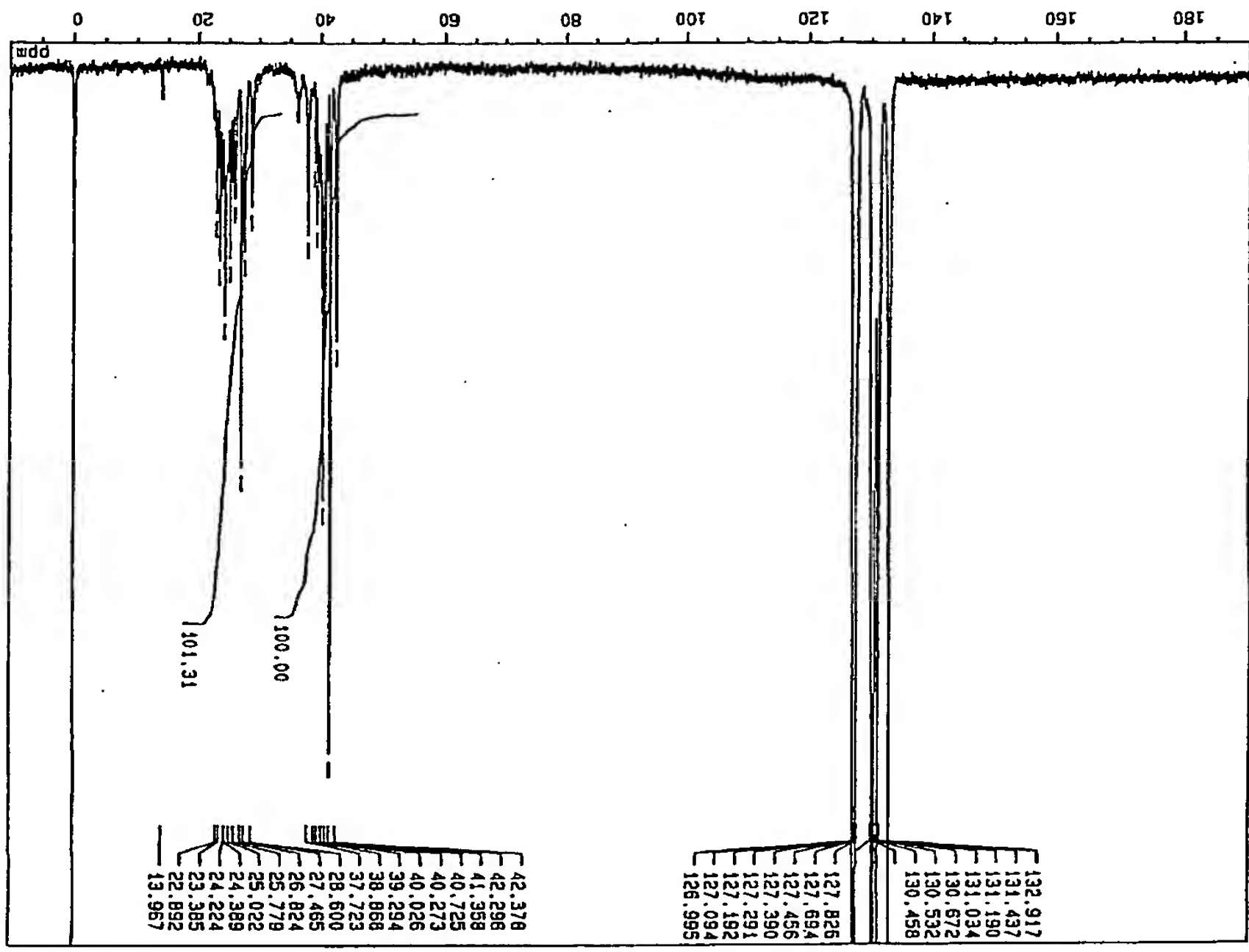


Fig. 11

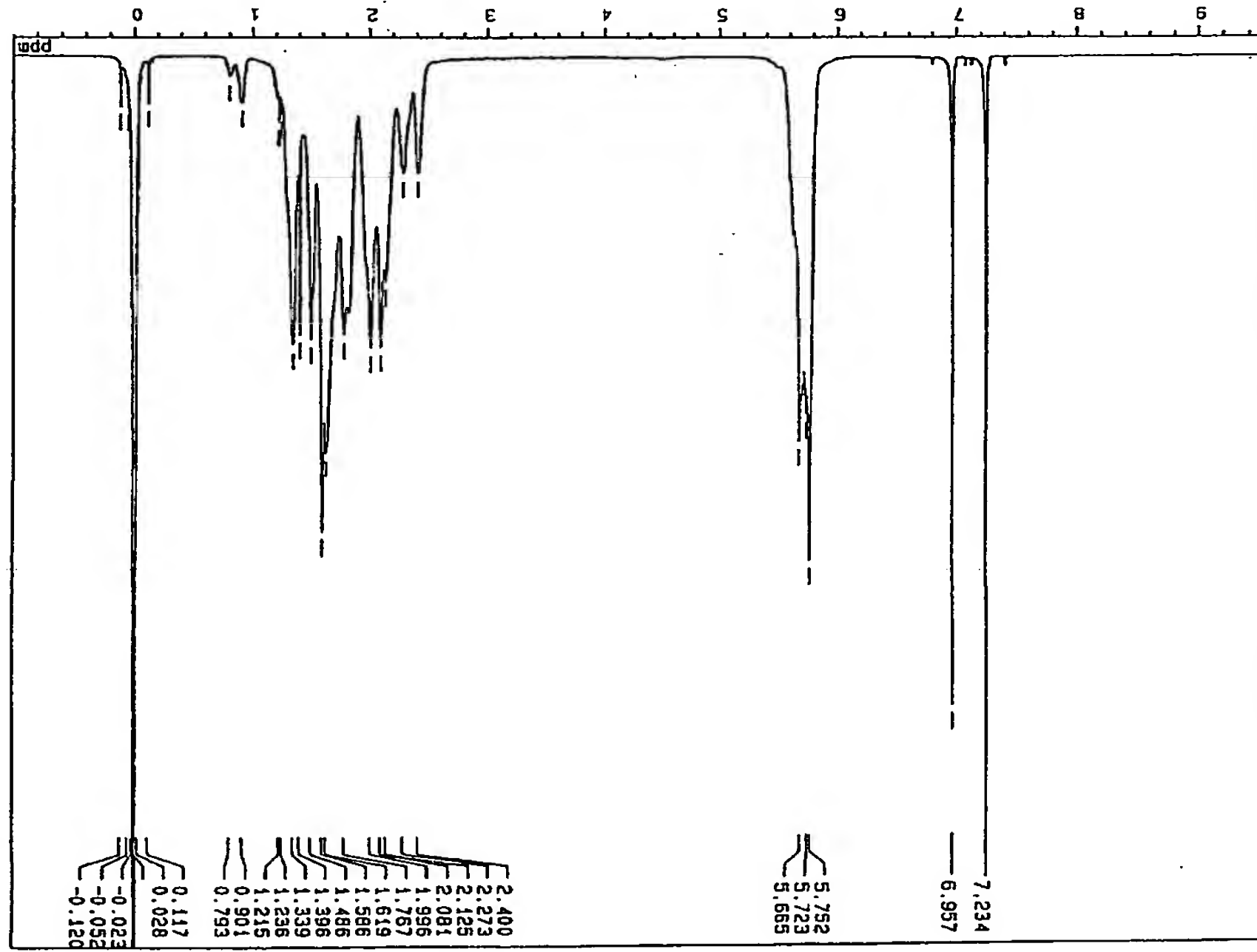


Fig. 10

111/13

101/13

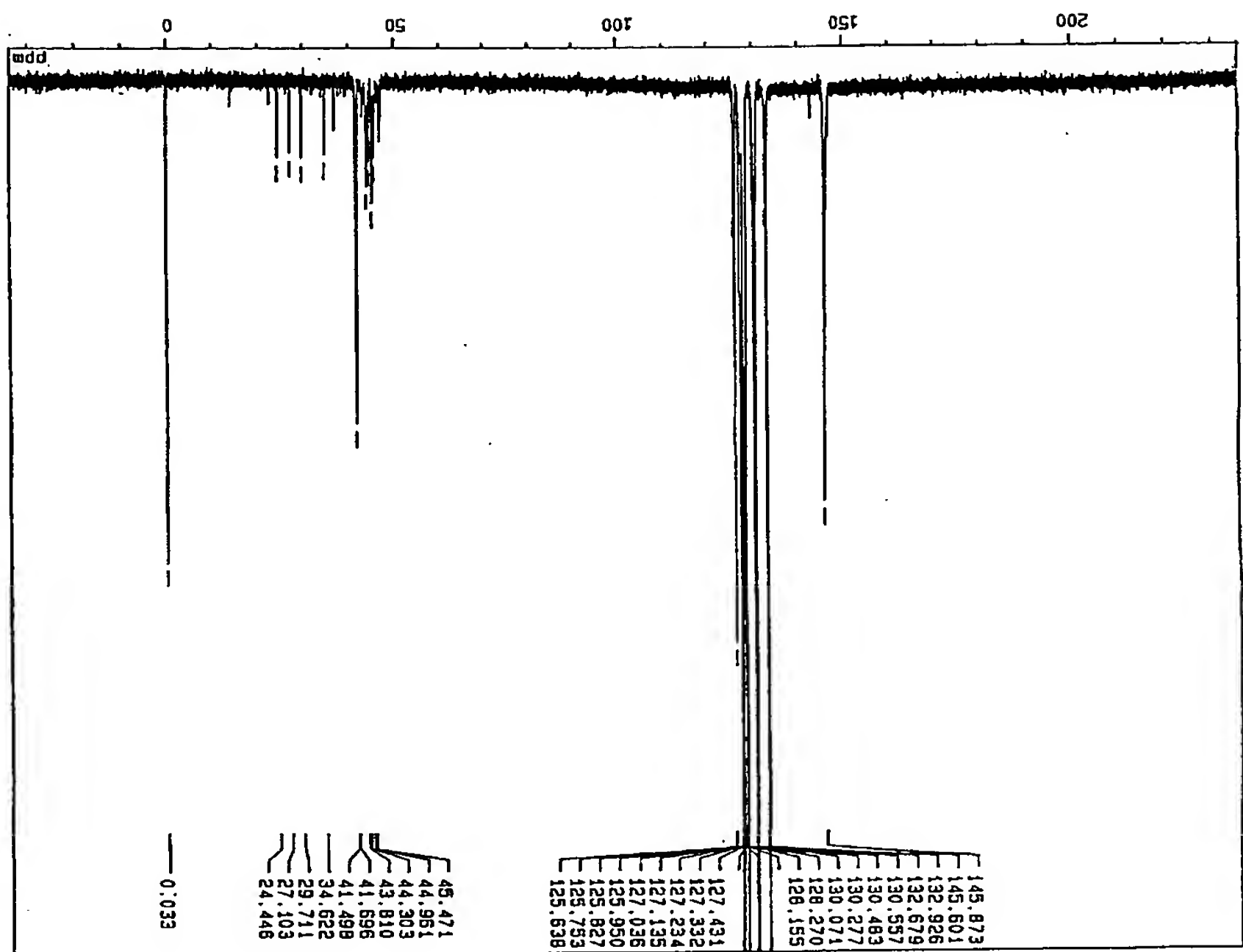


Fig. 13

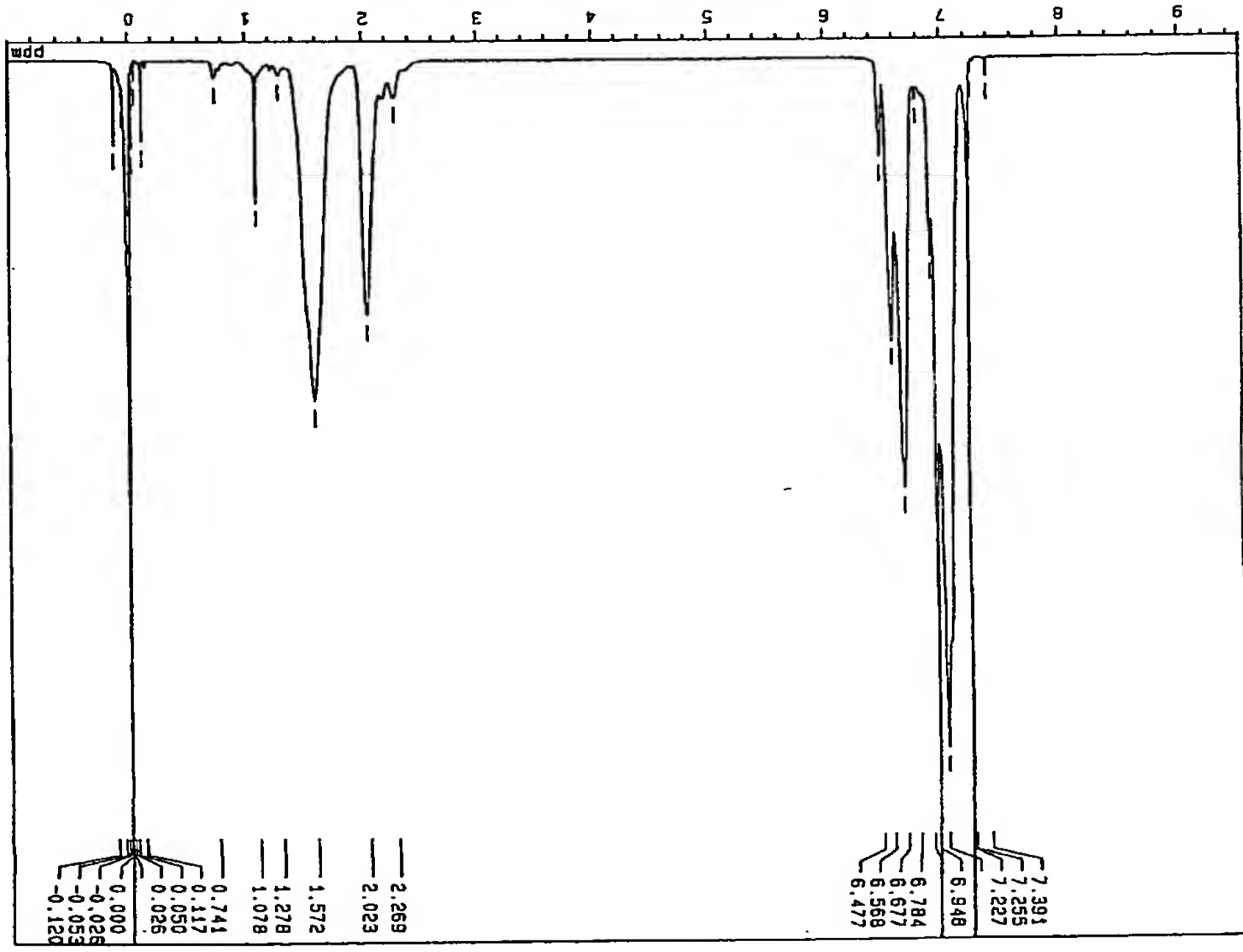


Fig. 12

13 / 13

12 / 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ C08F32/06, C08F12/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl.⁷ C08F2/00-297/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-47311 A (Teijin Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), Full text (Family: none)	1-15
P, A	JP 2002-47310 A (Teijin Ltd.), 12 February, 2002 (12.02.02), Full text (Family: none)	1-15
P, A	JP 2001-294724 A (Asahi Kasei Corp.), 23 October, 2001 (23.10.01), Full text (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 October, 2002 (09.10.02)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2001-226503 A (Asahi Kasei Corp.), 21 August, 2001 (21.08.01), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 11-349638 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Full text (Family: none)	1-15
A	JP 11-189614 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Full text (Family: none)	1-15
A	WO 94/28038 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.); 08 December, 1994 (08.12.94), Full text & EP 700938 A1	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

第四欄 要約 (第1ページの5の続き)

(A) 環状共役ジエン系単量体に由来する繰り返し単位と、(B) α位に水素を有するビニル芳香族系単量体に由来する繰り返し単位を少なくとも含む、ランダム構造である環状共役ジエン系共重合体、および該環状共役ジエン系共重合体の水素化体、変性体、並びにそれらのリビングアニオン重合による製造方法。

国際調査報告

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F32/06, C08F12/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08F 2/00-297/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)		
CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献のカテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
PA	JP 2002-47311 A (帝人株式会社) 2002. 02. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-15
PA	JP 2002-47310 A (帝人株式会社) 2002. 02. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-15
PA	JP 2001-294724 A (旭化成株式会社) 2001. 1 0. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引文文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に該発明を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	09. 10. 02	国際調査報告の発送日 29.10.02
国際調査機関の名称及びびあて先 日本国特許庁 (ISA/JIP) 郵便番号100-8916 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小野寺 務 4 J 2941
		電話番号 03-3581-1101 内線 3455

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/08315	
C (続き) . 引用文献の カテゴリ *	関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
PA	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 JP 2001-226503 A (旭化成株式会社) 2001. 0 8. 21, 全文 (ファミリーなし)		1-15
A	JP 11-349638 A (旭化成工業株式会社) 1999. 1 2. 21, 全文 (ファミリーなし)		1-15
A	JP 11-189614 A (旭化成工業株式会社) 1999. 0 7. 13, 全文 (ファミリーなし)		1-15
A	WO 94/28038 A1 (旭化成工業株式会社) 1994. 1 2. 08, 全文 & EP 700938 A1		1-15

THIS PAGE BLANK (USPTO)